

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-290661

(43)Date of publication of application : 14.10.2003

(51)Int.Cl. B01J 29/80
B01D 53/94
B01J 29/74
B01J 29/83
B01J 29/85
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/22
F01N 3/24
F01N 3/28
F02P 5/15

(21)Application number : 2003-072070

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO SHINJI
ETO TOMOMI
TAKATANI SHINKO

(30)Priority

Priority number : 09223919
10151193Priority date : 20.08.1997
01.06.1998Priority country : JP
JP

(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND DEVICE FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for cleaning exhaust gas and a device for the same which can efficiently clean HC (hydrocarbon) out of HC, CO and NOx in the exhaust gas at engine start.

SOLUTION: The catalyst is such that a monolith carrier of GSA (Geometrical Surface Value) of a prescribed value prepared by coating with an HC adsorbing material layer and a catalyst component layer in this order. The HC adsorbing material layer includes zeolite and a catalyst component layer includes a noble metal; wherein the weight ratio of the HC layer to the catalyst layer is 9:1-1:4. The flat part of the coated layer in a carrier cell is 30-400 μ m in thickness. The device for cleaning exhaust gas has, in a stage previous to such a catalyst, a Pd containing catalyst which contains a Pd carrying powder containing Pd and the like in a Pd carrying concentration of 4-20% by weight and has a Pd carrying amount per L of the catalyst of 100-1,000 g/cf. The adsorbing amount of HC is set to 70% or less of the saturated adsorption amount of HC of the catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-290661

(P2003-290661A)

(43) 公開日 平成15年10月14日 (2003. 10. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 29/80	Z A B	B 0 1 J 29/80	Z A B A 3 G 0 2 2
B 0 1 D 53/94		29/74	A 3 G 0 9 1
B 0 1 J 29/74		29/83	A 4 D 0 4 8
29/83		29/85	A 4 G 0 6 9
29/85		F 0 1 N 3/08	A
審査請求 有 請求項の数29 O L (全 30 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2003-72070(P2003-72070)
 (62) 分割の表示 特願平10-234680の分割
 (22) 出願日 平成10年8月20日(1998. 8. 20)

(31) 優先権主張番号 特願平9-223919
 (32) 優先日 平成9年8月20日(1997. 8. 20)
 (33) 優先権主張国 日本(J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-151193
 (32) 優先日 平成10年6月1日(1998. 6. 1)
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (72) 発明者 山本 伸司
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
 自動車株式会社内
 (72) 発明者 江藤 智美
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
 自動車株式会社内
 (74) 代理人 100102141
 弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 エンジン始動時の排気ガス中のHC、CO及びNO_xのうち、HCを効率良く浄化する排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化装置を提供すること。

【解決手段】 G S Aが所定値のモノリス担体に、HC吸着材層と触媒成分層をこの順でコートした排気ガス浄化用触媒である。HC吸着材層がゼオライト、触媒成分層が貴金属を含み、HC吸着材層と触媒成分層との重量比が9:1~1:4である。担体セル内の平坦部コート層厚みが30~400μmである。排気ガス浄化装置は、かかる触媒の前段に、Pdなどを含みPd担持濃度が4~20重量%のPd担持粉末を含有し、触媒1L当たりのPd担持量が100~1000g/cfであるPd含有触媒を配置して成る。吸着するHC量は触媒のHC飽和吸着量の70%以下に設定される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 GSAが $10\text{ cm}^2/\text{cm}^3 \sim 35\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ のモノリス担体上に、炭化水素吸着材を含むHC吸着材層と触媒成分を含む触媒成分層をこの順でコートして成る排気ガス浄化用触媒であって、上記HC吸着材層の炭化水素吸着材がゼオライトを主成分とし、

上記触媒成分層がパラジウム(Pd)、白金(Pt)及びロジウム(Rh)から成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を触媒成分として含み、

上記HC吸着材層と上記触媒成分層との重量比が9:1～1:4であり、

上記モノリス担体のセル内の平坦部における上記HC吸着材層と上記触媒成分層の厚みの合計である、コート層厚みが $30\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ である、ことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 GSAが $10\text{ cm}^2/\text{cm}^3 \sim 35\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ のモノリス担体上に、炭化水素吸着材を含むHC吸着材層と触媒成分を含む触媒成分層をこの順でコートして成る排気ガス浄化用触媒であって、

上記HC吸着材層の炭化水素吸着材がゼオライトを主成分とし、上記触媒成分層がPd、Pt及びRhから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を触媒成分として含み、

上記HC吸着材層と上記触媒成分層との重量比が9:1～1:4であり、

且つ上記HC吸着材層と上記触媒成分層をコートした後における触媒のGSAが $6\text{ cm}^2/\text{cm}^3 \sim 32\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ である、ことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記モノリス担体のセル内の平坦部における上記HC吸着材層と上記触媒成分層の厚みの合計である、コート層厚みが $30\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ である、ことを特徴とする請求項2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記モノリス担体の1平方インチ当たりのセル数が50～600個であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記モノリス担体の水力直径が $0.75\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 上記ゼオライトがβ-ゼオライトであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 上記HC吸着材層と上記触媒成分層との重量比が5:1～1:2であることを特徴とする請求項7に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 上記ゼオライトがβ-ゼオライトであり、上記触媒成分層がPdとRhを含有し、上記HC吸着材層と上記触媒成分層との重量比が5:1～1:2で

あり、更にアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を上記HC吸着材層及び/又は上記触媒成分層に含有させて成ることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 上記β-ゼオライトは、Si/2Al比が10～500のH型β-ゼオライトであることを特徴とする請求項6～8のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項10】 上記HC吸着材層が、更にMFIゼオライト、Y型ゼオライト、USYゼオライト、A型ゼオライト、X型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、AlPO₄及びSAPOから成る群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項9に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項11】 上記HC吸着材層が、MFIゼオライト、Y型ゼオライト、USYゼオライト及びモルデナイトから成る群より選ばれた少なくとも一種を5～45重量%含有することを特徴とする請求項10に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項12】 上記HC吸着材層のゼオライトに、Pd、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag、Y、La、Ce、Nd、P、B及びZrから成る群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする請求項1～11のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項13】 上記炭化水素吸着材が、Pt、Pd、P、B、Mg及びCaから成る群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1～12のいずれか1つの項に記載の排気ガス用触媒。

【請求項14】 上記触媒成分層に、更にPtを共存させたことを特徴とする請求項8に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項15】 上記HC吸着材層に、Ce、Nd及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%含むジルコニウム酸化物と、Rhが含有されることを特徴とする請求項1～14のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項16】 上記触媒成分層に、更に、Ce、Zr及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%含むジルコニウム酸化物が含有されることを特徴とする請求項1～15のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項17】 上記触媒成分層に、Zr、Nd及びLaから成る群より選ばれた一種を金属換算で1～40モル%、Ceを60～98モル%含むセリウム酸化物と、Pdが含有されることを特徴とする請求項1～16のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項18】 上記触媒成分層に、Ce、Zr及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～10モル%含むアルミナと、

Zr、Nd及びLaから成る群より選ばれた一種を金属

換算で1～40モル%含むセリウム酸化物が、更に含有されることを特徴とする1～17のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項19】 請求項1～18のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒の前段に、Pd、PdとPt、又はPdとRhを含みPd担持濃度が4～20重量%であるPd担持粉末を含有し、触媒1L当たりのPd担持量が100g/cf(3.5g/L)～1000g/cf(35.4g/L)であるPd含有触媒を配置し、

上記排気ガス浄化用触媒が吸着する炭化水素量を、この排気ガス浄化用触媒の炭化水素飽和吸着量の70%以下に設定したことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項20】 上記Pd担持粉末のPd担持濃度が4～15重量%、上記Pd含有触媒のPd担持量が100g/cf(3.5g/L)～500g/cf(17.7g/L)であることを特徴とする請求項19に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項21】 自動車エンジンに装着され、このエンジン始動時(ファーストアイドル)の点火時期を、エンジン始動直後から40秒以下の時間、上死点から1°～30°遅角することにより、排気温度の上昇を速め、上記Pd含有触媒の活性化を速めることを特徴とする請求項19又は20に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項22】 自動車エンジンに装着され、このエンジン始動直後から60秒間、空気流量10L/分以上の空気を供給し、エンジン始動直後のコールド空燃比をA/F=12～18に希薄化することによって、上記Pd含有触媒の活性化を速めることを特徴とする請求項19又は20に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項23】 上記排気ガス浄化用触媒からの炭化水素の脱離が開始する直前に、この排気ガス浄化用触媒の上流又はこの排気ガス浄化用触媒中に、酸素及び/又は空気を添加することを特徴とする請求項19～22のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項24】 上記排気ガス浄化用触媒の入口近傍に温度検出器、出口近傍にA/F検知器を付加し、この温度検出器の検出値が110℃以上になった時に上記A/F検知器が14.6以上になるように、上記排気ガス浄化用触媒の上流又はこの排気ガス浄化用触媒中に、酸素及び/又は空気を添加することを特徴とする請求項23に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項25】 上記排気ガス浄化用触媒の触媒成分層中に温度検出器、出口近傍にA/F検知器を付加し、この温度検出器の検出値が110℃以上になった時に、上記A/F検知器が14.6以上になるように、上記排気ガス浄化用触媒の上流又はこの排気ガス浄化用触媒中に、酸素及び/又は空気を添加することを特徴とする請求項23に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項26】 上記排気ガス浄化用触媒の入口近傍と

出口近傍にA/F検出器を付加し、この入口近傍と出口近傍に設置したA/F検知器の検出値から炭化水素の脱離が検知された時に、上記出口近傍に配置したA/F検知器がA/F=14.6以上になるように、上記排気ガス浄化用触媒の上流又はこの排気ガス浄化用触媒中に、酸素及び/又は空気を添加することを特徴とする請求項23に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項27】 上記Pd含有触媒及び上記排気ガス浄化用触媒がRhを含み、このPd含有触媒のRh含有量がこの排気ガス浄化用触媒のRh含有量以下であることを特徴とする請求項19～26のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項28】 上記排気ガス浄化用触媒の下流に、この排気ガス浄化用触媒と同一の他の排気ガス浄化用触媒を1個以上付加して成ることを特徴とする請求項21～29のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項29】 上記排気ガス浄化用触媒、1個以上の上記他の排気ガス浄化用触媒は、これらが装着されるエンジンからの距離が異なる位置に設けられることを特徴とする請求項28に記載の排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関のエンジン始動時の排気ガスを浄化する排気ガス浄化用触媒に関する。本発明は又、自動車等の内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中の炭化水素(以下、「HC」と称す)、一酸化炭素(以下、「CO」と称す)及び窒素酸化物(以下、「NOx」と称す)のうち、特に、HCを効率良く浄化することができる排気ガス浄化用触媒及びこの触媒を含む排気ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、内燃機関のエンジン始動時の低温域で大量に排出されるHCの浄化を目的に、ゼオライトを用いたHC吸着触媒が開発されている。該HC吸着触媒は、三元触媒が活性化しないエンジン始動時の低温域において、大量に排出されるHCを一時的に吸着、保持し、次に排気ガス温度上昇により三元触媒が活性化した時に、HCを徐々に脱離し、しかも浄化するというものである。

【0003】ところで、ゼオライトを用いたHC吸着触媒では、排ガス中のHC種分布とゼオライトの有する細孔径との間に相関があるため、最適な細孔径を持つゼオライトを設定する必要がある。従来は、MFI型(ZSM5)をメインに、他の細孔径を有するゼオライト(例えばUSY等)をブレンドし、細孔分布を調整していたが、耐久後にはゼオライト種によって細孔径の歪みや吸着・脱離特性が異なるため、排ガスHC種の吸着が不十分であるという問題があった。

【0004】一方、三元貴金属の触媒としては、従来は

Rh、Pt、Pd等の貴金属種を同一層に共存させた仕様や、Rh層とPd層を塗り分けた仕様等が提案されていた。例えば、特開平2-56247号公報に示される様にゼオライトを主成分とする第1層の上に、Pt、Pd、Rh等の貴金属を主成分とする第2層を設けた排気ガス浄化用触媒が提案されている。

【0005】また、エンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中のHCの低減を目的に、HCを吸着材を用いて一時的に貯蔵し、三元触媒が活性化した後脱離させ、三元触媒で浄化する方法が検討されている。

【0006】かかるHC吸着材（炭化水素吸着材）を用いた発明としては、例えば、特開平6-74019号公報、特開平7-144119号公報、特開平6-142457号公報、特開平5-59942号公報、特開平7-102957号公報等に開示されているものがある。

【0007】特開平6-74019号公報は、排気流路にバイパス流路を設け、エンジン始動直後のコールド時に排出されるHCをバイパス流路に配置したHC吸着材に一旦吸着させ、その後流路を切り換え、下流の三元触媒が活性化した後、排気ガスの一部をHC吸着触媒に通じ、脱離したHCを徐々に後段の三元触媒で浄化するシステムを提案している。

【0008】また、特開平7-144119号公報は、コールド時に前段の三元触媒に熱を奪わせ中段のHC吸着材の吸着効率を向上し、前段の三元触媒活性化後は、タンデム配置した中段のHC吸着材を介して後段の三元触媒に反応熱を伝熱し易くし、後段の三元触媒での浄化を促進するシステムを提案している。また、特開平6-142457号公報は、低温域で吸着したHCが脱離する際に、脱離HCを含む排気ガスを熱交換器で予熱し三元触媒での浄化を促進するコールドHC吸着除去システムを提案している。

【0009】一方、特開平5-59942号公報は、触媒配置とバルブによる排気ガスの流路を切り換えによって、HC吸着材の昇温を緩慢にし、コールドHCの吸着効率を向上するシステムを提案している。特開平7-102957号公報は、後段の酸化・三元触媒の浄化性能を向上するため、前段の三元触媒と中段のHC吸着材の間に空気を供給し、後段の酸化・三元触媒の活性化を促進するシステムを提案している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記の如きゼオライト層などのHC吸着材層の上に三元層を設けた排気ガス浄化用触媒では、内燃機関の始動直後の排気ガス低温域においてゼオライトに吸着されたHCが、排気ガス温度の上昇に伴い脱離してくる際、排気ガスがリッチになるため、理論空燃比域での浄化に有効な三元触媒が十分に働かず、HC、CO、NO_xのバランスのよい浄化ができなくなるという問題がある。また、従来では、ゼオライト層と三元層のコート層比率に関しては、特に提示して

いなかったが、HC吸着触媒では、ゼオライト層と三元層の構造が最適でないと、HC吸着・脱離・浄化のサイクルが有効に行なわれないという問題がある。

【0011】一方、〔従来の技術〕の項において述べた上記公報中に記載されたHC吸着材を用いたシステムでは、HC吸着材の耐久性が不十分なため、耐久後にはHC吸着効率が低下し、しかも、後段の三元触媒が活性化する前にHCが脱離しエミッションを悪化させてしまう。そこで、HC吸着材の吸着効率の向上や脱離遅延化を図るため、高温ガスのバイパス法や三元触媒暖機のための熱交換器が使用されているが、システム構成が煩雑化し十分な効果が得られず、しかも、コストが著しく上昇する。このため、耐久性と吸着効率の高いHC吸着材が望まれている。

【0012】特に、HC吸着材から脱離するHCの浄化を目的とした三元触媒は、初期から耐久後まで高い浄化性能を維持するため貴金属を多量に使用したり、早期活性化を図るため空気を導入している。このため、使用する貴金属量が少なくても高い性能が得られる触媒が望まれているが、貴金属量を低減した場合、耐久性が不十分で、耐久後は低温域での触媒活性や浄化性能が悪化するという問題点があった。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような従来の排気ガス浄化用触媒に対して、モノリス担体を用いた一体構造型の排気ガス浄化用触媒であって、所定のモノリス担体上にゼオライトを主成分とするHC吸着材を含むHC吸着材層を設け、更に該HC吸着材層の上に所定の貴金属を触媒成分として含む触媒成分層を設けて成り、該HC吸着材層と該触媒成分層との重量比が所定範囲にある排気ガス浄化用触媒とすることなどで、上記問題点を解決することを目的としている。

【0014】即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒（以下、第一の発明という）は、GSA（Geometrical Surface Area：幾何学的表面積）が $10\text{ cm}^2/\text{cm}^3 \sim 35\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ のモノリス担体上に、炭化水素吸着材を含むHC吸着材層と触媒成分を含む触媒成分層をこの順でコートして成る排気ガス浄化用触媒であって、上記HC吸着材層の炭化水素吸着材がゼオライトを主成分とし、上記触媒成分層がPd、Pt及びRhから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を触媒成分として含み、上記HC吸着材層と上記触媒成分層との重量比が9：1～1：4であり、上記モノリス担体のセル内の平坦部における上記HC吸着材層と上記触媒成分層の厚みの合計である、コート層厚みが $30\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0015】また、本発明の他の排気ガス浄化用触媒（以下、第二の発明という）は、GSAが $10\text{ cm}^2/\text{cm}^3 \sim 35\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ のモノリス担体上に、炭化水素吸着材を含むHC吸着材層と触媒成分を含む触媒成

10

20

30

40

50

分層をこの順でコートして成る排気ガス浄化用触媒であって、上記HC吸着材層の炭化水素吸着材がゼオライトを主成分とし、上記触媒成分層がPd、Pt及びロジウムRhから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を触媒成分として含み、上記HC吸着材層と上記触媒成分層との重量比が9:1~1:4であり、且つ上記HC吸着材層と上記触媒成分層をコートした後における触媒のGSAが $6\text{ cm}^2/\text{cm}^3 \sim 32\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ である、ことを特徴とする。更に、第二の発明の好適な実施態様は、上記モノリス担体のセル内の平坦部における上記HC吸着材層と上記触媒成分層の厚みの合計である、コート層厚みが $30\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ である、ことを特徴とする。

【0016】更にまた、本発明の排気ガス浄化装置（以下、第三の発明という）は、上述のような排気ガス浄化用触媒の前段に、Pd、PdとPt、又はPdとRhを含みPd担持濃度が4~20重量%であるPd担持粉末を含有し、触媒1L当たりのPd担持量が 100 g/cf （ 3.5 g/L ）~ 1000 g/cf （ 35.4 g/L ）であるPd含有触媒を配置し、上記排気ガス浄化用触媒が吸着する炭化水素量を、この排気ガス浄化用触媒の炭化水素飽和吸着量の70%以下に設定したことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】まず、本発明の実施の態様について説明する。本発明の排気ガス浄化用触媒のコート層構造は、第一の発明及び第二の発明ともに、特定のモノリス担体上にHCの吸着に有効なゼオライト、好ましくはβ-ゼオライトをHC吸着材の主成分とするHC吸着材層を設け、更に該HC吸着材層の上にPd、Pt及びRhから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を触媒成分として含む触媒成分層を設けたもので、上記「従来の技術」の項に記載した「HC吸着触媒」の一種である。ここで、β-ゼオライトの使用量は、触媒1Lあたり、 $10\text{ g} \sim 400\text{ g}$ が好ましい。β-ゼオライトの使用量が10g未満ではHC吸着性能が十分に発現せず、逆に400gを越えてもHC吸着性能及び脱離遅延化効果は飽和し、経済的にも有効でない。モノリス担体上にHC吸着材層、その上にいわゆる三元浄化能を有する触媒成分層（三元層又は三元触媒層）を設けることで、HC吸着材層のゼオライトから脱離してくるHCの後処理の効率化が図れる。このように、多層構造の一体型触媒として構成しているため、2ブリック型に比べ熱損失が少なく、触媒成分層の活性化が早く、しかもHC吸着材から脱離したHCが触媒成分層と十分に接触できるため、脱離HCを効率良く浄化できる。

【0018】また、該HC吸着材層と該触媒成分層の重量比は9:1~1:4である。当該規定値より触媒成分層の割合が多くなると、下層に配置されたHC吸着材層（ゼオライト層）へのガス拡散が悪くなり、十分な吸着

性能が得られない。当該規定値より触媒成分層の割合が少なくなると、脱離してくるHCの酸化性能及び排気ガスの浄化性能が十分に得られなくなる。更に、該HC吸着材層と該触媒成分層を設けるモノリス担体（特定のモノリス担体）は、そのGSAが $10\text{ cm}^2/\text{cm}^3 \sim 35\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ である。当該規定値よりGSAが大きくなると、HC吸着材層のHCの脱離が速くなり、未浄化のまま排出される脱離HCが増える。また、当該規定値より小さいと、HCのHC吸着材層内への拡散が遅く吸着性能が十分に発現せず、排気ガスと触媒成分層との接触が悪くなり排気ガス成分の浄化性能が十分に得られなくなる。

【0019】また、第一及び第二の発明の好適な実施態様においては、HC吸着材で吸着したHCが脱離する際の浄化効率を向上するため、HC吸着材層の上部に、Pdを含有する触媒成分層（Pd含有触媒成分層）を配置し、このPd含有触媒成分層に、Zr、Nd及びLaから成る群より選ばれた一種を金属換算で1~40モル%、セリウムを60~98モル%含むセリウム酸化物を含有させることができる。

【0020】特に、Pdの浄化性能と耐久性を向上させるため、Pd含有触媒成分層中に、Zr、Nd及びLaから成る群より選ばれた一種を金属換算で1~40モル%、セリウムを60~98モル%含むセリウム酸化物を含有させることによって、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、Pdの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、Pdの触媒能の低下を抑制できる。かかるセリウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0021】更に、Pdの耐被毒性や浄化性能を向上するため、Pd含有触媒成分層の上部に、Pt、Rh、Ce、Nd及びLaから成る群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、Zrを70~98モル%含むジルコニウム酸化物、活性アルミナを含有する触媒成分層（上方触媒成分層）を配置することができる。上記のPtやRhが担持される基材としては、PtやRhの耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、酸素吸蔵能の高いセリウム含有ジルコニウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、PtやRhの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、PtやRhの触媒能の低下を抑制できる。

【0022】かかるジルコニウム酸化物のCe含有量は0.01モル%~30モル%である。Ce含有量が0.01モル%未満ではZrO₂のみの場合と変わらず、上記した元素のZrO₂のCeの酸素吸蔵能による改良効果が現れない。また、Ce含有量が30モル%を越える

とこの効果が飽和もしくは逆にBET比表面積や熱安定性が低下する。ジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0023】また、Pdの低温活性を向上するため、KやBaを含有させることができる。かかる元素の含有量は触媒1L中1~40gである。1g未満では、HC類の貴金属に対する吸着被毒の緩和やPdのシンタリングを抑制できず、逆に、40gを越えても有為な増量効果が得られず、逆に性能を低下させる。

【0024】また、第一及び第二の発明の他の好適な実施態様では、HC吸着・脱離能特性と脱離HCの浄化性能を有効に発現するため、特定モノリス担体上に、 β -ゼオライトを含む少なくとも一種以上のゼオライトを主成分とするHC吸着材層を設け、該HC吸着材層の上に、触媒成分としてPdを含有する触媒成分層(Pd含有触媒成分層)を設け、この触媒成分層に更にRhを含有せしめるか、あるいは該Pd含有触媒成分層の上に、触媒成分としてRhを含有する触媒成分層(Rh含有上方触媒成分層)を設ける。

【0025】このように、モノリス担体上にHC吸着材層、その上に触媒成分層を設けることで、HC吸着材層のゼオライトから脱離してくるHCの後処理の効率化が図れる。更に、HC吸着材層の上に、HC酸化活性に優れたPdを触媒成分として配置し、同一層内にRhを共存、あるいはその上にRh含有上方触媒成分層を設けることで、三元浄化能を有する触媒成分層内が脱離HCによってリッチ雰囲気になっても、HC、CO、NO_xの浄化をバランス良く行うことができる。更に、リン

(P)や鉛(Pb)等による被毒の影響を受けやすいPdにRhを共存、あるいは内側に配置することで、被毒の影響を少なくできる。また、下層に配置されたHC吸着材層は、上層の触媒成分層に比べて暖気が遅いため、吸着したHCを少しでも長く保持でき、逆に触媒成分層は早く暖気し活性化されるため、HCの吸着・脱離・浄化のバランスが良い。

【0026】更に、上述した第一及び第二の発明の好適実施態様では、HC吸着材層と、触媒成分層(Pd含有触媒成分層)及び上方触媒成分層(Rh含有上方触媒成分層)の総コート重量比(上方触媒成分層が存在しない場合、HC吸着材層と触媒成分層の総コート重量比)は5:1~1:2である。触媒成分層の割合が当該規定値より多くなると、下層に配置されたHC吸着材層へのガス拡散が悪くなり、十分な吸着性能が得られない。触媒成分層(及びRh含有上方触媒成分層)の割合が当該規定値より少なくなると、脱離してくるHCの酸化性能及び排気ガスの浄化性能が十分に得られなくなる。

【0027】なお、上記好適実施態様に係る排気ガス浄化用触媒では、HC吸着材層と、三元浄化能を有する触

媒成分層及びRh含有上方触媒成分層をGSAが10cm²/cm³~35cm²/cm³のモノリス担体の上に設ける。当該規定値よりGSAが大きくなると、HC吸着材層のHCの脱離が速くなり、未浄化のまま排出される脱離HCが増える。また、当該規定値より小さいと、排気ガスと触媒成分層との接触が悪くなり排気ガス成分の浄化性能が十分に得られなくなる。

【0028】更に、上記好適実施態様に係る排気ガス浄化用触媒では、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも一種を、HC吸着材層及び/又は触媒成分層、あるいはHC吸着材層、触媒成分層及びRh含有上方触媒成分層の少なくとも1層に含浸担持する。使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びバリウム(Ba)から成る群より選ばれた少なくとも一種の元素である。

【0029】使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属の化合物は、酸化物、酢酸塩及び水酸化物等の水溶性のものである。これにより、貴金属の近傍に塩基性元素であるアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を分散性良く担持することが可能となる。

【0030】即ち、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属化合物から成る粉末の水溶液を、ウォッシュコート成分を担持した上記モノリス担体に含浸し、乾燥し、次いで空气中及び/又は空気流通下で200~600℃の比較的低温で焼成するものである。かかる焼成温度が200℃未満だとアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物が酸化物形態になることが十分にできず、逆に600℃を越えても焼成温度の効果は飽和し、顕著な差異は得られない。

【0031】また、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒において、HC吸着材層のゼオライト成分としては、エンジン始動時に大量に排出されるHCを有効に吸着するために、大小2種の細孔径を有するSi/2Al比が10~500のH型 β -ゼオライトを主成分とすることが望ましい。該 β -ゼオライトは、他のゼオライトに比べて耐熱性が高く、構造安定性に優れる。また、他のゼオライトが吸着に有効なHC分子径範囲が狭いのに対し、 β -ゼオライトは大小2種の細孔径を有するため、細孔が入り組み細孔構造を複雑にし、多種のHCを有効に吸着できる。

【0032】また、該 β -ゼオライトのSi/2Al比は10~500の範囲であることが望ましい。Si/2Al比が10未満になると、排気ガス中に共存する水分子の吸着阻害が大きく、有効にHCを吸着することができない。逆にSi/2Al比が500を超えると、HCの吸着量が減少する。

【0033】更に、第一及び第二の発明の排気ガス浄化

10

20

30

40

50

用触媒において、HC吸着材層のゼオライト種については、主成分であるH型β-ゼオライトと共に、更にMF I型、Y型、USY型、モルデナイト、フェリエライト、A型ゼオライト、X型ゼオライト、 $AlPO_4$ 、 $SAPO$ のうち少なくとも1種を用いる。これらゼオライトは、排気ガス中のHC種の組成比に応じて、ゼオライト種の細孔分布を変化させ、吸着能を向上させる。β-ゼオライトと共にこれらゼオライト種を混合させることにより、吸着可能なHC種の範囲が更に広がる。逆に言えば、吸着したいHC種に対して、その吸着に可能な種々のゼオライト種を適宜組み合わせることができる。尚、モルデナイト、Y型、USY型及びMF I型ゼオライトから成る群より選ばれた少なくとも一種を、全HC吸着材量の5重量%~45重量%含有させることができる。5重量%未満だと十分な細孔径分布効果が得られず、逆に45重量%より多く使用すると、この効果が飽和もしくはβ-ゼオライトの性能改良効果を低下させる。

【0034】また、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒において、HC吸着材層のゼオライトには、Pd (パラジウム)、Mg (マグネシウム)、Ca (カルシウム)、Sr (ストロンチウム)、Ba (バリウム)、Ag (銀)、Y (イットリウム)、La (ランタン)、Ce (セリウム)、Nd (ネオジウム)、P (リン)、B (ホウ素)、Zr (ジルコニウム) から選ばれた少なくとも1種を含有せしめることが好ましい。ゼオライトは、H型でも十分な吸着能力を有するが、Pd、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag、Y、La、Ce、Nd、P、B、Zr等をイオン交換法、含浸法、浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、吸着特性、脱離抑制能やゼオライトの耐久性をさらに向上させることができる。

【0035】更に、β-ゼオライトを主成分としたHC吸着材の高温下における構造安定性(耐熱性)、コールドHCの吸着能や温度上昇時のHC脱離抑制能を向上するため、Pt、Pd、P、B、Mg及びCaから成る群より選ばれた一種を含有させることができる。かかる元素の含有量は、HC吸着材に対して、0.1重量%~10重量%である。0.1重量%未満だと十分な改良効果が得られず、逆に10重量%より多く使用すると、ゼオライトの細孔が閉塞しHC吸着能が低下する。

【0036】また、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒における触媒成分層、Rh含有上方触媒成分層の少なくともいずれかに、更にPtを共存させることも好ましい。何故なら、PtがPdあるいはRhと共存することにより、更に耐被毒性を向上させることができるからである。

【0037】更に、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒において、ゼオライトを主成分とするHC吸着材層には、Ce、Nd及びLaから成る群より選ばれた少

なくとも一種を金属換算で1~40モル%含むジルコニウム酸化物と、Rhを含有せしめることが好ましい。上記触媒成分層及びRh含有上方触媒成分層でも、十分な脱離HCの浄化性能を有すが、ゼオライトを主成分とするHC吸着材層に、Rhと、Ce、Nd及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~40モル%含むジルコニウム酸化物が含まれることによって、脱離HCの浄化性能を更に向上させることができる。

【0038】また、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒の触媒成分層(貴金属層)において、更にアルミナを含有させることが好ましい。特に、高温耐久後のアルミナの構造安定性を高め、α-アルミナへの相転移やBET比表面積の低下を抑制するために、上記アルミナにはCe、Zr及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種が金属換算で1~10モル%含有される。1モル%未満では十分な添加効果が得られず、10モル%を超えると添加効果は飽和してしまう。かかるアルミナの使用量は、触媒1Lあたり10~200gである。10g未満だと充分な貴金属の分散性が得られず、200gより多く使用しても触媒性能は飽和し、顕著な改良効果は得られない。

【0039】更に、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒の触媒成分層において、上記触媒成分(貴金属)に加え、更にセリウム酸化物を含有することもできる。当該セリウム酸化物は、Zr、Nd及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1~40モル%、その残部としてCeを金属換算で60~99モル%含むものである。セリウム酸化物を含有させることにより、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物がリッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し、貴金属の酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、触媒性能の低下を抑制できる。1~40モル%としたのは、セリウム酸化物(CeO_2)にZr、Nd及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加して、 CeO_2 の酸素放出能やBET比表面積、熱安定性を顕著に改良するためである。1モル%未満では CeO_2 のみの場合と変わらず、上記した元素の添加効果が現れず、40モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは逆に低下する。

【0040】更に、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒の好適実施態様におけるRh含有上方触媒成分層には、更にCe、Nd及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種を含むジルコニウム酸化物を含有させることもできる。当該ジルコニウム酸化物は、Ce、Nd及びLaから成る群より選ばれた少なくとも一種の元素を金属換算で1~40モル%、その残部としてZrを金属換算で60~99モル%含むものである。1~40モル%としたのは、ジルコニウム酸化物(ZrO_2)にCe、Nd及びLaから成る群より選ばれた一種の元素を

添加して、 ZrO_2 の酸素放出能や BET 比表面積、更には熱安定性を顕著に改良するためである。1 モル%未満では ZrO_2 のみの場合と変わらず、上記した元素の添加効果が現れず、40 モル%を越えるとその効果が飽和もしくは低下する。

【0041】該 Rh 含有上方触媒成分層に、Ce、Nd 及び La から成る群より選ばれた少なくとも一種を含むジルコニウム酸化物を粉末を含有させることにより、ジルコニウム酸化物がリッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し、貴金属の酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとするため、貴金属の触媒性能の低下を抑制できる。

【0042】また、第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒において、使用されるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属には、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Sr 及び Ba が含まれる。これらを触媒成分層に含有させると、リッチ雰囲気下での HC 吸着被毒作用を緩和し、また貴金属のシントリングを抑制するため、低温活性や還元雰囲気での活性を更に向上させることができる。その含有量は触媒 1 L 中 1～40 g で、1 g 未満では、HC の吸着被毒や貴金属のシントリングを抑制できず、40 g を越えても有為な増量効果が得られず逆に性能を低下させる。

【0043】第一及び第二の発明の排気ガス浄化用触媒を製造するに当たっては、HC 吸着層及び触媒成分層の性能を有効に発現させるために、HC 吸着材層（ゼオライト層）を内層側に配置し、触媒成分層（パラジウム層）をその上の中層側とし、更にその上の表層側へ Rh 含有上方触媒成分層（ロジウム層）を配置する。

【0044】該触媒成分層、上方触媒成分層における貴金属（触媒成分）の原料化合物としては、ジニトロジアンミン酸塩、塩化物、硝酸塩等の水溶性のものであれば任意のものが使用できる。水の除去は、例えば濾過法や蒸発乾固法等の公知の方法の中から適宜選択して行うことができる。本発明に用いる貴金属担持粉末を得るための最初の熱処理は、特に制限されないが、添加した貴金属を分散性良く担持するため、例えば 400℃～800℃の比較的低温で空气中及び／又は空気流通下で焼成を行うことが好ましい。

【0045】更に、該 HC 吸着材層のゼオライトに、Pd、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag、Y、La、Ce、Nd、P、B、Zr から選ばれた少なくとも 1 種以上を含浸担持させることもできる。これら金属化合物は、酸化物、酢酸塩、硝酸塩及び水酸化物等の水溶性のものを、イオン交換法、含浸法、浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、ゼオライト上に分散性を良くして担持することが可能となる。担持後の水分除去法としては、乾燥し、次いで空气中及び／又は空気流通下で 200～600℃の比較的低温で焼成するものである。かかる焼成温度が 200℃未満だと金属化合物が酸化物

形態になることが十分にできず、逆に 600℃を越えても焼成温度の効果は飽和し、顕著な差異は得られない。

【0046】更には、触媒成分層、上方触媒成分層には、Pt を含有させることもできる。原料化合物としては、ジニトロジアンミン酸塩、塩化物、硝酸塩等の水溶性のものであれば任意のものが使用できる。

【0047】更に、好ましくは、該触媒成分層（貴金属層）に、アルミナ粉末やジルコニウム酸化物粉末に、Zr、Nd 及び La から成る群より選ばれた少なくとも一種を含有するセリウム酸化物を添加することにより、還元雰囲気下において、貴金属の酸化状態を、排気ガス浄化に適した状態に、より有効に維持することができる。

【0048】また、好ましくは、該上方触媒成分層に、Ce、Nd 及び La から成る群より選ばれた少なくとも一種を含むジルコニウム酸化物粉末を加えることもできる。当該 Ce、Nd 及び La から成る群より選ばれた少なくとも一種を含むジルコニウム酸化物粉末を添加することにより、還元雰囲気下において、貴金属の酸化状態を、排気ガス浄化に適した状態に、より有効に維持することができる。

【0049】このようにして得られる第一及び第二の発明に係る排気ガス浄化用触媒は、無担体でも有効に使用することができるが、粉碎してスラリーとし、特定のモノリス担体にコートして、400～900℃で焼成して用いる。具体的には、HC 吸着材層（内層側）として、β-ゼオライトを主成分としたゼオライト粉末にシリカゾルを加えて湿式にて粉碎してスラリーとし、モノリス担体に付着させ、400～650℃の範囲の温度で空气中及び／又は空気流通下で焼成を行う。次に、触媒成分層（中層側）として、Pd 担持粉末と、アルミナ粉末と、上記セリウム酸化物粉末に、アルミナゾルを加えて湿式にて粉碎してスラリーとし、モノリス担体に付着させ、400～650℃の範囲の温度で空气中及び／又は空気流通下で焼成を行う。次に、上方触媒成分層（表層側）として、Rh 担持粉末と、アルミナ粉末と、上記ジルコニウム酸化物粉末に、アルミナゾルを加えて湿式にて粉碎してスラリーとし、モノリス担体に付着させ、400～650℃の範囲の温度で空气中及び／又は空気流通下で焼成を行う。上記触媒成分層及び上方触媒成分層には、更に Pt を加えてもよい。

【0050】触媒担体であるモノリス担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができるが、例えば耐火性材料から成るハニカム状のモノリス担体やメタル担体等が挙げられる。このハニカム材料としては、一般にセラミックなどのコーゼライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料から成るハニカム材料を用いることも可能であり、更には触媒成分粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とし、本発明では、更に該ハニカム状担体（モノリス担体）の GSA を 10 c

$\text{m}^2/\text{cm}^3 \sim 35 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ としており、HC吸着材層と排気ガスとの接触を制限し、吸着HCのHC吸着材層からの脱離を遅延化するのに極めて有効である。

【0051】更に、モノリス担体のセル数を、1平方インチ当たり50～600セルとすることによって、HC吸着材層と排気ガスとの接触を制限し、吸着HCのHC吸着材層からの脱離を遅延化するのに極めて有効である。

【0052】更に、モノリス担体の水力直径を、0.75mm～5mmとすることによって、HC吸着材層内への排気ガス拡散速度を低下し、吸着HCのHC吸着材層からの脱離を遅延化するのに極めて有効である。

【0053】モノリス担体に付着させる触媒成分層の量は、触媒成分層全体のトータルで、触媒1Lあたり、50g～600gが好ましい。三元浄化能を有する触媒成分層が多い程、触媒活性や触媒寿命の面から好ましいが、該触媒成分層のコート厚が厚くなりすぎると、触媒成分層内部のHC吸着材層への排気ガスの拡散が不良となり、逆に、HCの吸着性能が低下する。また、HC吸着材層が多い程、HCの脱離遅延化の面から好ましいが、該HC吸着材層のコート厚が厚くなりすぎると、脱離HCと触媒成分層との接触が不良となり、逆に脱離HCの浄化活性が低下する。このため、HC吸着材層と触媒成分層のコート重量比率を5:1～1:2に設定することが好ましい。更に、モノリス担体セル内の平坦部におけるコート層厚み、即ちHC吸着材層の厚みと触媒成分層の厚みとの合計厚みは、30 μm ～400 μm が好ましい。ウオッシュコート成分を担持するモノリス担体のGSA、セル数、水力直径を当該規定値内とすることにより、HCの脱離を遅延化するのに十分なHC吸着材層厚みを確保でき、脱離HCの浄化性能が向上する。

【0054】次に、第三の発明の実施の態様について説明する。この第三の発明は、上述した第一又は第二の発明の排気ガス浄化用触媒（HC吸着触媒）の前段、即ち排気流路の上流側に、Pd、PdとPt、又はPdとRhを含み、Pdの担持濃度が4重量～20重量%となるようにPdを担持したPd担持粉末を含み、且つ触媒1L当たりのPd担持量が100g/cf（3.5g/L）～1000g/cf（35.4g/L）であるPd含有触媒（三元触媒）を配置した排気ガス浄化装置に関するものである（図3等を参照）。この排気ガス浄化装置では、上記排気ガス浄化用触媒（HC吸着触媒）が吸着するHC量が、エンジン始動直後の低温域に排出されるHC量の70%以下、好ましくは10%～70%に設定される。

【0055】本発明のHC吸着触媒がエンジン始動直後の低温時における排気ガス中のHCの全量を吸着した場合、触媒成分層の温度上昇に伴って脱離が開始すると、HC吸着材層の上部に配置した触媒成分層が酸素不足状態に長時間曝されるため、脱離HCに対する浄化性能が

著しく低下する。そこで、上記HC吸着触媒の前段に、低温域でのHC浄化性能に優れるPd含有触媒を配置し、HC吸着触媒が吸着するHC量を、該HC吸着触媒のHC飽和吸着量の70%以下に設定することが、HC吸着材層の上部に配置した触媒成分層の脱離HCに対する浄化性能を維持、向上するために好ましい。しかし、HC吸着触媒が吸着するHC量が、該HC吸着触媒のHC飽和吸着量の70%超になった場合、HC吸着材のコールドHC吸着効率が低下し、また、脱離も速くなるため、脱離HCの浄化性能が著しく低下する。

【0056】また、第3の発明に係る排気ガス浄化装置の好適態様においては、上記Pd担持粉末の担持濃度が4重量%～15重量%で、且つ上記Pd含有触媒のバジウム担持量が100g/cf（3.5g/L）～500g/cf（17.7g/L）であって、更に、エンジン始動時（ファーストアイドル）の点火時期が、エンジン始動直後から40秒以下の時間、上死点から1°～30°以下遅角される。これにより、排気温度の上昇を速め、HC吸着触媒の前段に配置したPd含有触媒の活性化を速め、該HC吸着触媒が吸着するHC量を該HC吸着触媒のHC飽和吸着量の70%以下に設定される。

【0057】また、他の好適実施態様では、上記Pd担持粉末の担持濃度が4重量%～15重量%以下であり、且つ上記Pd含有触媒のバジウム担持量が100g/cf（3.5g/L）～500g/cf（17.7g/L）以下であって、エンジン始動直後から60秒間、空気流量10L/分以上の空気を供給し、エンジン始動直後のコールド空燃比を希薄化（A/F=12～18）することによって、該Pd含有触媒の活性化を速め、該HC吸着触媒が吸着するHC量を該HC吸着触媒のHC飽和吸着量の70%以下に設定する。

【0058】更に、他の好適実施態様では、該HC吸着触媒からHCの脱離が開始する直前に、空燃比を14.6以上に制御するか、又は空気ポンプ等の手段を用い該HC吸着触媒の上流若しくは該HC吸着触媒中に、酸素及び/又は空気が添加される。吸着したHCがHC吸着材から脱離を開始する前又は脱離開始と同時に、HC吸着触媒の上流又は該HC吸着触媒中に、酸素及び/又は空気を添加し、HC吸着材層の上部の触媒成分層に酸素を供給することによって、脱離HCの浄化性能が向上する。

【0059】更に、他の好適実施態様では、HC吸着触媒から脱離するHCの浄化効率を向上させるために、HC吸着触媒の前部（入口近傍）に設置された温度検出器の検出値が所定温度以上になった時に、HC吸着触媒の後部（出口近傍）に設置したA/F検知器が14.6以上になるように、該HC吸着触媒の上流又は該HC吸着触媒中に、酸素及び/又は空気を添加する（図3参照）。

【0060】HC吸着触媒の入口近傍に設置された温度

検出器の検出値が所定温度例えば110℃未満では、HC吸着触媒の触媒成分層の活性化が不十分であるため、酸素及び／又は空気の添加によって、逆に脱離HCの浄化性能が低下する。更に、HC吸着触媒の上流に添加する酸素及び／又は空気は、HC吸着触媒の出口近傍に設置したA/F検知器が14.6以上になるように添加することが好ましい。A/Fが14.6未満では、HC吸着触媒の触媒成分層の浄化性能の改良効果が十分でない。

【0061】更に、HC吸着触媒から脱離するHCの浄化効率を向上させるために、HC吸着触媒の触媒成分層中に挿入された温度検出器の検出値が所定温度以上になった時に、HC吸着触媒の出口近傍に設置したA/F検知器が14.6以上になるように、該HC吸着触媒の上流又は該HC吸着触媒中に、酸素及び／又は空気を添加する（図4参照）。HC吸着触媒の触媒成分層中に挿入された温度検出器の検出値が所定温度未満では、HC吸着触媒の三元触媒層の活性化が不十分であるため、酸素及び／又は空気を添加によって、逆に脱離HCの浄化性能が低下する。更に、HC吸着触媒の上流に添加する酸素及び／又は空気は、HC吸着触媒の出口近傍に設置したA/F検知器が14.6以上になるように添加することが好ましい。A/Fが14.6未満では、HC吸着触媒の触媒成分層の浄化性能の改良効果が十分でない。

【0062】更に、HC吸着触媒から脱離するHCの浄化効率を向上させるために、入口近傍と出口近傍に設置したA/F検知器の検出値からHCの脱離が検知された時に、HC吸着触媒の出口近傍に配置したA/F検知器A/F=14.6以上になるように、該HC吸着触媒の上流又は該HC吸着触媒中に、酸素及び／又は空気を添加する（図4参照）。

【0063】HC吸着触媒の上流に添加される酸素及び／又は空気量を最小限にし、HC吸着触媒の触媒成分層の活性化を著しく促進するには、HC吸着触媒の入口近傍と出口近傍に設置したA/F検知器の検出値の差からHCの脱離が検知された時に、HC吸着触媒の出口近傍に設置したA/F検知器が14.6以上になるように添加することが好ましい。A/Fが14.6未満では、HC吸着触媒の触媒成分層の浄化性能が改良効果が十分でない。

【0064】また、第三の発明の好適な実施態様では、HC吸着触媒の前段に該Pd含有触媒を配置した排気ガス浄化装置において、該Pd含有触媒での未浄化成分（HC、CO、NO_x）を効率良く浄化するため、該Pd含有触媒がRhを含み、このRh量を、下流側に配置した該HC吸着触媒に含まれるロジウム量より少なくすることが好ましい。該Pd含有触媒に含まれるRh量をその下流側に配置したHC吸着触媒に含まれるRh量より少なくすることによって、ホット域での未浄化成分（HC、CO、NO_x）を効率良く浄化でき、該Pd含

有触媒で浄化できなかった低濃度の排気ガス成分の浄化性能が向上する。

【0065】また、該Pd含有触媒に含まれるRh量と下流側に配置したHC吸着触媒に含まれるRh量の重量比は、等量（1/1）以下とすることが好ましい。該Rhの重量比が等量以上では低濃度排気ガス成分の浄化性能が十分に発現しない。

【0066】更に、第三の発明の他の好適な実施態様について説明する。本実施態様では、HC吸着触媒から脱離するHCの浄化効率を向上させるために、排気ガス上流にPd含有触媒を配置し、その下流にHC吸着触媒を二個以上（第一の発明又は第二の発明に係るHC吸着触媒と、該HC吸着触媒と同等の性質を有する他のHC吸着触媒）配置した排気ガス浄化装置である。HC吸着触媒を二個以上配置することによって、エンジン始動直後に排出される低温域のHCを分散吸着させ、HC吸着材の上部に配置した触媒成分層が酸素不足状態に曝される時間を短縮し、脱離HCに対する浄化性能を著しく向上させる。

【0067】また、更に他の好適な実施態様では、排気ガス上流にPd含有触媒を配置し、その下流にHC吸着触媒を二個以上配置し、該複数個のHC吸着触媒が、エンジンからの距離が異なる位置に設けられ、各HC吸着触媒の昇温速度が異なる排気ガス浄化装置である。複数個配置したHC吸着触媒の昇温速度が異なることによって、前段のHC吸着触媒の未浄化脱離HCを後段のHC吸着触媒で再吸着させ、脱離HCに対する浄化性能を著しく向上させる。

【0068】図12に、本発明の排気ガス浄化装置の実施に当たりリーン化時間を設定するための手順を示すフローシートを示す。リーン化時間は、このフローに従って定められた。シート中、S1～S18は以下の意味を有する。

【0069】尚、このフローは、所定時間毎に実行される。

S1 エンジン始動時かどうか判定する。例えば、前回このフローを実行したときのスターターSWがONであり、今回OFFのとき始動時と判断し、S2～S5の初期設定を行う。

S2 HC吸着触媒の温度（入口温度あるいは触媒成分層温度）を検出する。簡単には、エンジン冷却水温度で代用しても良い。

S3 S2で求めた触媒温度に基づいてHC吸着触媒の吸着容量を推定する。

S4 S2で求めた吸着容量に基づいてHC吸着触媒からHCの脱離が開始される時期（始動からの経過時間）を推定する。

S5 S2で求めた吸着容量に基づいてHCの脱離が始まってから完了するまで要する時間を推定する。

S6 エンジン始動時からの経過時間を計測する。

S7 HC吸着触媒からHCが脱離する時期になったかどうか判定する。ここでは、S4で推定したHC脱離開始と始動からの経過時間を比較することで判定しているが、他の方法としては、エンジン始動後も触媒温度の検出あるいは推定を継続して行い、この触媒温度と脱離温度とを比較することで判定を行っても良い。

S8 始動後の経過時間が所定時間（例えば60秒）未満かどうかを判定する。

S9 S8の判定がYESの場合、空燃比をリーンに設定する。空燃比を理論空燃比より10%程度リーンにすると、触媒の活性開始温度が低下し、触媒の早期活性を図ることができる。

S10 S8の判定がNOの場合、空燃比をストイキに設定する。（リーン空燃比による運転は、NOxの発生量を増加させるデメリットもあるので、必要最小限とする。）

S11 始動後の経過時間が所定時間（例えば40秒）未満かどうかを判定する。

S12 S11の判定がYESの場合、点火時期を通常時の点火時期よりも遅角側の時期に設定する。点火時期を遅角させることにより、排気ガス温度を上昇させ、かつ、未燃のHCを触媒に供給することで触媒の早期活性を図ることができる。

S13 S11の判定がNOの場合、点火時期を通常時の点火時期に設定する。（点火時期の遅角は、発生トルクを低下させる（＝燃費が悪化する）デメリットもあるので、必要最小限とする。）

S14 HCの脱離が開始されてからの経過時間を計測する。

S15 HC脱離中であるかどうかを判定する。

S16 触媒下流に配設した空燃比センサの出力が、所定値未満かどうか、すなわち、所定のリーン空燃比を越えていないかどうか判定する。S15でHC脱離中と判断された場合は、基本的には次のS17でリーン空燃比制御を実行するが、触媒下流空燃比センサが所定のリーン空燃比以上を示したら通常制御を行う。

S17 S15でYESの場合、空燃比をリーンに設定する。HC脱離中は、触媒がリッチ雰囲気となってHCの酸化処理効率が低下するので、空燃比をリーンとして効率の低下を防止する。HCの脱離特性に合わせて、脱離するHC量に見合う酸素を供給する程度にリーン空燃比を設定すると良い。

S18 S15でNOの場合（＝HCの脱離が完了した後）は、通常制御を行う。

【0070】

【実施例】本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

実施例1

β-ゼオライト粉末（H型、Si/2Al=75）511g、MFI（ZSM5）粉末57g、シリカゾル（固

形分20%）1215g、純水1800gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体（300セル/6ミル、GSA24.1cm²/cm³、水力直径1.3mm）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成した。この時の塗布量として、焼成後に100g/Lになるまでコーティング作業を繰り返し、触媒-aを得た。

【0071】Ce3mol%（CeO₂に換算して9.5重量%）を含むアルミナ粉末に、ジニトロジアミンパラジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Pd担持アルミナ粉末（粉末a）を得た。この粉末aのPd濃度は6.23重量%であった。粉末aには、ランタン、ジルコニウム、ネオジウム等が含まれてもよい。

【0072】La1mol%（La₂O₃に換算して1重量%）とZr32mol%（ZrO₂に換算して25重量%）含有セリウム酸化物粉末に、ジニトロジアミンパラジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末b）を得た。この粉末bのPd濃度は2.0重量%であった。

【0073】上記Pd担持アルミナ粉末（粉末a）562g、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末b）288g、硝酸酸性アルミナゾル950g（ペーマイトアルミナ10重量%に10重量%の硝酸を添加することによって得られたゾル）及び純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成し、コート層重量60g/Lを塗布し、触媒-bを得た。

【0074】Zr3重量%を含むアルミナ粉末に、硝酸ロジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Rh担持アルミナ粉末（粉末c）を得た。この粉末cのRh濃度は1.25重量%であった。

【0075】上記Rh担持アルミナ粉末（粉末c）366g、La1mol%（La₂O₃に換算して1.2重量%）とCe20mol%（CeO₂に換算して25.8重量%）のジルコニウム酸化物粉末300g、硝酸酸性アルミナゾル1135gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-bに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成し、コート層重量40g/Lを塗布し、触媒を得た。上記セリウム酸化物粉末、アルミナ粉末にはランタン、ネオジウ

ム等が含まれてもよい。次いで、上記触媒成分担持コー
ジェライト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着さ
せた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g
/Lを含有させた。これにより、本実施例の排気ガス浄
化用触媒（HC吸着触媒）を得た。

【0076】実施例2

ゼオライトとして、β-ゼオライト粉末（H型、Si/
2Al=75）313g、MFI（ZSM5）粉末25
5g、シリカゾル（固形分20%）1215gを用いた
以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得
た。

【0077】実施例3

ゼオライトとして、β-ゼオライト粉末（H型、Si/
2Al=75）454g、MFI（ZSM5）粉末57
g、USY粉末57g、シリカゾル（固形分20%）1
215gを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガ
ス浄化用触媒を得た。

【0078】実施例4

ゼオライトとして、β-ゼオライト粉末（H型、Si/
2Al=75）454g、MFI（ZSM5）粉末57
g、AlPO₄粉末57g、シリカゾル（固形分20
%）1215gを用いた以外は、実施例1と同様にして
排気ガス浄化用触媒を得た。

【0079】実施例5

ゼオライトとして、β-ゼオライト粉末（H型、Si/
2Al=75）454g、MFI（ZSM5）粉末57
g、SAPO₄粉末57g、シリカゾル（固形分20
%）1215gを用いた以外は、実施例1と同様にして
排気ガス浄化用触媒を得た。

【0080】実施例6

ゼオライトとして、β-ゼオライト粉末（H型、Si/
2Al=75）454g、MFI（ZSM5）粉末57
g、モルデナイト粉末57g、シリカゾル（固形分20
%）1215gを用いた以外は、実施例1と同様にして
排気ガス浄化用触媒を得た。

【0081】実施例7

ゼオライトとして、β-ゼオライト粉末（H型、Si/
2Al=75）454g、MFI（ZSM5）粉末57
g、フェリエライト粉末23.5g、A型ゼオライト粉
末23.5g、シリカゾル（固形分20%）1215g
を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用
触媒を得た。

【0082】実施例8

MFI（ZSM5）粉末に、Pdを含浸担持し、150
℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、P
d担持MFI粉末（Pd濃度2.0重量%）を得た。M
FI粉末の代わりに、Pd担持MFI粉末を用い、コー
ジェライト質モノリス担体（200セル/10ミル、G
SA19.0cm²/cm³、水力直径1.53mm）
を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用

触媒を得た。

【0083】実施例9

MFI（ZSM5）粉末に、Pを含浸担持し、150℃
で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、P担
持MFI粉末（Pd濃度0.4重量%）を得た。MFI
粉末の代わりに、P担持MFI粉末を用い、実施例8と
同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と同様
にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0084】実施例10

MFI（ZSM5）粉末に、Caを含浸担持し、150
℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、C
a担持MFI粉末（Ca濃度0.2重量%）を得た。M
FI粉末の代わりに、Ca担持MFI粉末を用い、実施
例8と同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と
同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0085】実施例11

MFI（ZSM5）粉末に、Mgを含浸担持し、150
℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、M
g担持MFI粉末（Mg濃度0.4重量%）を得た。M
FI粉末の代わりに、Mg担持MFI粉末を用い、実施
例8と同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と
同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0086】実施例12

MFI（ZSM5）粉末に、Laを含浸担持し、150
℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、L
a担持MFI粉末（La濃度0.4重量%）を得た。M
FI粉末の代わりに、La担持MFI粉末を用い、実施
例8と同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と
同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0087】実施例13

MFI（ZSM5）粉末に、B（ホウ素）を含浸担持
し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間
焼成し、B担持MFI粉末（B濃度0.4重量%）を得
た。MFI粉末の代わりに、B担持MFI粉末を用い、
実施例8と同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例
1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0088】実施例14

MFI（ZSM5）粉末に、P、Ca、Zr、Laを逐
次含浸、乾燥、焼成により担持したP-Ca-Zr-La
担持MFI粉末（各金属濃度0.1重量%、総金属濃
度0.4重量%）を得た。MFI粉末の代わりに、P-
Ca-Zr-La担持MFI粉末を用い、実施例8と同
一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と同様
にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0089】実施例15

MFI（ZSM5）粉末に、P、Mg、Zr、Ceを逐
次含浸、乾燥、焼成により担持したP-Mg-Zr-Ce
担持MFI粉末（各金属濃度0.1重量%、総金属濃
度0.4重量%）を得た。MFI粉末の代わりに、P-
Mg-Zr-Ce担持MFI粉末を用い、実施例8と同

一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0090】実施例16

MF I (ZSM5) 粉末に、B、Ca、La、Ndを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したB-Ca-La-Nd担持MF I粉末（各金属濃度0.1重量%、総金属濃度0.4重量%）を得た。MF I粉末の代わりに、B-Ca-La-Nd担持MF I粉末を用い、実施例8と同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0091】実施例17

Zr3重量%を含むアルミナ粉末に、硝酸ロジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Rh担持アルミナ粉末（粉末c）を得た。この粉末cのRh濃度は1.25重量%であった。La1モル%（La₂O₃に換算して1.2重量%）とCe20モル%（CeO₂に換算して25.8重量%）のジルコニウム酸化物粉末に、ジニトロジアミン白金水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Pt担持ジルコニウム酸化物粉末（粉末d）を得た。この粉末dのPt濃度は1.53重量%であった。上記Rh担持アルミナ粉末c366g、Pt担持ジルコニウム酸化物粉末（粉末d）300g、硝酸酸性アルミナゾル1135gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-b（但し、モノリス担体は実施例8と同一）に塗布する以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0092】実施例18

La1モル%（La₂O₃に換算して1重量%）とZr32モル%（ZrO₂に換算して25重量%）含有セリウム酸化物粉末に、ジニトロジアミン白金水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Pt担持セリウム酸化物粉末（粉末e）を得た。この粉末eのPt濃度は2.0重量%であった。上記Pd担持アルミナ粉末（粉末a）562g、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末b）144g、Pt担持セリウム酸化物粉末（粉末e）144g、硝酸酸性アルミナゾル950g（ペーマイトアルミナ10重量%に10重量%の硝酸を添加することによって得られたゾル）及び純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-a（但し、モノリス担体は実施例8と同一）に塗布する以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0093】実施例19

上記Pd担持アルミナ粉末（粉末a）562g、Pd担

持セリウム酸化物粉末（粉末b）144g、Pt担持セリウム酸化物粉末（粉末e）144g、硝酸酸性アルミナゾル950g（ペーマイトアルミナ10重量%に10重量%の硝酸を添加することによって得られたゾル）及び純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-a（但し、モノリス担体は実施例8と同一）に塗布する以外は、実施例1と同様にして触媒-cを得た。上記Rh担持アルミナ粉末c366g、La1モル%（La₂O₃に換算して2重量%）とCe20モル%（CeO₂に換算して25.8重量%）のジルコニウム酸化物粉末300g、硝酸酸性アルミナゾル1135g及び純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-cに塗布する以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0094】実施例20

酢酸バリウム溶液に代わりに酢酸カリウム溶液を用い、同様の手順でK₂Oとして1g/Lを含有させ、実施例8と同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0095】実施例21

MF I (ZSM5) 粉末に、Agを含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、Ag担持MF I粉末（Ag濃度0.4重量%）を得た。MF I粉末の代わりに、Ag担持MF I粉末を用い、実施例8と同一のモノリス担体を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0096】実施例22

ゼオライトとして、β-ゼオライト粉末（H型、Si/2Al=75）568g、シリカゾル（固形分20%）1215gを用い、ゼオライト層コート触媒-d（但し、モノリス担体は実施例8と同一）を得た。上記Pd担持アルミナ粉末（粉末a）357g、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末b）183g、Rh担持アルミナ粉末（粉末c）188g、La1モル%（La₂O₃に換算して1.2重量%）とCe20モル%（CeO₂に換算して25.8重量%）のジルコニウム酸化物粉末154g、硝酸酸性アルミナゾル1185g及び純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記ゼオライト層コート触媒-dに塗布する以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0097】実施例23

上記Pd担持アルミナ粉末（粉末a）357g、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末b）183g、Rh担持アルミナ粉末（粉末c）188g、Pt担持ジルコニウム酸化物粉末（粉末d）154g、硝酸酸性アルミナゾル1185g及び純水を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記ゼオラ

イト層コート触媒-d (但し、モノリス担体は実施例8と同一) に塗布する以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0098】参考例1

La1モル% (La_2O_3 に換算して1.2重量%) と Ce20モル% (CeO_2 に換算して25.8重量%) のジルコニウム酸化物粉末に、硝酸ロジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Rh担持ジルコニウム酸化物粉末 (粉末f) を得た。この粉末fのRh濃度は4.0重量%であった。 β -ゼオライト粉末 (H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 568g、Rh担持ジルコニウム酸化物粉末 (粉末f) 353g、シリカゾル (固形分20%) 1215g、純水1800gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体 (300セル/6ミル、 $\text{GSA} 24.1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、水力直径1.1mm) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成した。この時の塗布量として、焼成後に143.5g/Lになるまでコーティング作業を繰り返

【0099】比較例1

コーゼライト質モノリス担体 (900セル/4ミル、 $\text{GSA} 41.1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、水力直径0.74mm) を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0100】比較例2

第2層 (触媒成分層=三元層) をRh層、第3層 (上方触媒成分層=三元層) をPd層とした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0101】比較例3

第1層 (HC吸着剤層=ゼオライト層) と、第2及び第3層 (三元層) の総コート層重量比率を、10:1とした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0102】比較例4

第1層 (ゼオライト層) と、第2及び第3三元層の総コート層重量比率を、1:5とした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0103】比較例5

第1層のゼオライト種として、A型ゼオライトのみを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0104】比較例6

第1層のゼオライト種として、USYのみを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0105】比較例7

第1層のゼオライト種として、MFIのみを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0106】以上各実施例、参考例及び比較例で得られた排気ガス浄化用触媒の仕様を表1及び表2に示す。

【0107】

【表1】

触媒	ゼオライト種	ゼオライト種 の組成	ゼオライトへの 担持金属種	貴金属仕様		アルカリ 金属 (g/L)	アルカリ 土類金属 (g/L)	コート層 ゼオライト:三元 重量比率	担体のセル数 (セル数/ml)	担体のGSA (cm ² /cm ³)	担体 水力直径 (mm)	セル内フラット部 ゼオライト平均厚み (μm)
実施例1	β, MFI	9/1	—	Pd (g/L)	Rh (g/L)	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
実施例2	β, MFI	11/9	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
実施例3	β, MFI, USY	8/1/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
実施例4	β, MFI, AIPO	8/1/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
実施例5	β, MFI, SAPO	8/1/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
実施例6	β, MFI, モルデナイト	8/1/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
実施例7	β, MFI, フェリエライト, A型	8/2/1/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
実施例8	β, MFI	9/1	Pd	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例9	β, MFI	9/1	P	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例10	β, MFI	9/1	Ca	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例11	β, MFI	9/1	Mg	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例12	β, MFI	9/1	La	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例13	β, MFI	9/1	B	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例14	β, MFI	9/1	P, Ca, Zr, La	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例15	β, MFI	9/1	P, Mg, Zr, Ce	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例16	β, MFI	9/1	B, Ca, La, Ce, Nd	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55

[0108]

【表2】

触媒	ゼオライト型 β, MFI	ゼオライト層 の組成	ゼオライトへの 担持金属種	貴金属仕様		アルカリ 金属 (g/L)	アルカリ 土類金属 (g/L)	コート層 重量比 ゼオライト:三元 (g/L)	担持のセル数 (セル数/ml)	担持のGSA (cm ² /cm ³)	担持 水方直径 (mm)	セル内フラット部 ゼオライト平均厚み (μm)
実施例17	β, MFI	9/1	—	Pd (g/L)	Rh (g/L)	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例18	β, MFI	9/1	—	2.59+Pt0.24	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例19	β, MFI	9/1	—	2.59+Pt0.24	2.24+Pt0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例20	β, MFI	9/1	—	2.59	0.24	—	K ₂ O(1.0g/L)	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例21	β, MFI	9/1	Ag	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例22	β	100%	—	Pd層とRh層が 同一層	Pd2.59+Rh0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
実施例23	β	100%	—	Pd層とRh層が 同一層にPt添加	Pd2.59+Rh0.24 +Pt0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
参考例1	β	100%	Rh担持ジルコニウム 酸化物	2.59+Rh0.24	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	55
比較例1	β, MFI	9/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	900セル/4ミル	41.1	0.74	3
比較例2	β, MFI	9/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
比較例3	β, MFI	9/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	10:1	300セル/6ミル	24.1	1.30	5
比較例4	β, MFI	9/1	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:5	300セル/6ミル	24.1	1.30	40
比較例5	A型	100%	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	900セル/4ミル	41.1	0.74	3
比較例6	USY	100%	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	900セル/4ミル	41.1	0.74	3
比較例7	MFI	100%	—	2.59	0.24	BaO(10g/L)	—	1:1	900セル/4ミル	41.1	0.74	3

【0109】図1は、コート層構造の概略図である。

*のA-b a g)を、図2の評価システムを用いて行っ

【0110】各実施例、参考例及び比較例について、下

た。その結果を表3及び表4に示す。

記評価条件でHC浄化特性評価(ECモード、LA-4*

【0111】

耐久条件

エンジン排気量 3000cc

燃料 ガソリン(Pb=12mg/usg, S=300p

pm)

触媒入口ガス温度 650℃

耐久時間

100時間

性能評価条件

触媒容量(片バンク) 三元触媒1. 3L+HC吸着触媒2. 6L

評価車両 日産自動車株式会社製 V型6気筒 3.3Lエンジン

ジン

エンジン始動時に排出される(触媒入口のガス中の)炭化水素

炭素数 C2~C3 21.0%

C4~C6 33.0%

C7~C9 40.0%

【0112】

10【表3】

触媒	HC吸着率 (%) ECE (0~40sec)	吸着HC 浄化率 (%)	コールドHC 低減率 (%)	吸着HC 浄化率 (%) LA-4 A-bag (0~80sec)	吸着HC 浄化率 (%)	コールドHC 低減率 (%)
実施例1	78	40	30	74	54	40
実施例2	77	40	31	75	54	41
実施例3	77	42	32	75	57	43
実施例4	78	44	34	78	59	45
実施例5	78	44	34	78	59	45
実施例6	78	41	32	76	55	42
実施例7	80	44	35	78	59	46
実施例8	79	42	33	77	57	44
実施例9	78	43	34	76	58	44
実施例10	77	42	32	75	57	43
実施例11	77	44	34	75	59	45
実施例12	77	44	34	75	59	45
実施例13	78	43	34	76	58	44
実施例14	78	43	34	78	58	44
実施例15	78	44	34	76	59	45
実施例16	79	44	35	77	59	46

【0113】

※ ※【表4】

触媒	HC吸着率 (%) ECE (0~40sec)	吸着HC 浄化率 (%)	コールドHC 低減率 (%)	吸着HC 浄化率 (%) LA-4 A-bag (0~80sec)	吸着HC 浄化率 (%)	コールドHC 低減率 (%)
実施例17	76	43	33	74	58	43
実施例18	76	42	32	74	57	42
実施例19	76	41	31	74	55	41
実施例20	76	42	32	74	57	42
実施例21	78	43	34	78	58	44
実施例22	75	40	30	73	54	39
実施例23	76	40	30	74	54	40
参考例1	76	42	32	74	57	42
比較例1	70	11	8	68	15	10
比較例2	76	21	16	74	28	21
比較例3	75	20	15	73	27	20
比較例4	59	37	22	57	50	28
比較例5	29	32	9	27	43	12
比較例6	66	34	22	64	46	29
比較例7	54	35	19	52	47	25

【0114】比較例に比べ実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができた。

【0115】前段触媒例1

セリウム3モル% (CeO_2 に換算して8.7重量%)、ジルコニウム3モル% (ZrO_2 に換算して6.3重量%)とランタン2モル% (La_2O_3 に換算して5.5重量%)を含有するアルミナ粉末(粉末A)に硝酸バラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末BのPd濃度は16重量%であった。ランタン1モル% (La_2O_3 に換算して2重量%)とジルコニウム3.2モル% (ZrO_2 に換算して2.5重量%)を含むセリウム酸化物粉末(粉末C)に硝酸バラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持セリウム酸化物($\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{CeO}_{0.97}$)粉末(粉末D)を得た。この粉末DのPd濃度は6.0重量%であった。

【0116】上記粉末B565g、粉末D377gと活性アルミナ58.5g、硝酸水溶液2000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体(1.0L、600セル/4ミル、 $\text{GSA}34.5\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 、水力直径0.93mm)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L-担体の触媒を得た。Pd担持量は320.0g/cf(11.3g/L)であった(触媒A)。

【0117】次いで、上記触媒成分担持コージェライト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた(触媒B)。

【0118】前段触媒例2

上記粉末B565g、粉末D377gと活性アルミナ58.5g、硝酸水溶液2000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量91.7g/L-担体の触媒を得た。バラジウム担持量は293.3g/cf(10.36g/L)であった(触媒C)。

【0119】Zr3重量%を含むアルミナ粉末(粉末E)に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末F)を得た。この粉末FのRh濃度は4.0重量%であった。La1モル%Ce20モル%Zr79モル%のジルコニウム酸化物粉末(粉末G)にジニトロジアンミン酸白金水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pt担

持ジルコニウム酸化物粉末(粉末H)を得た。この粉末HのPt濃度は4.0重量%であった。

【0120】上記粉末F117.5g、粉末H117.5gと、活性アルミナ15g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液を前記Pd含有触媒成分層を担持したコージェライト質モノリス担体(触媒C)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量25g/L(コート量総重量116.7g/L)-担体の触媒を得た。Rhの担持量は13.3g/cf(0.48g/L)、Ptの担持量は13.3g/cf(0.48g/L)であった(触媒D)。次いで、上記触媒成分担持コージェライト質モノリス担体(触媒D)に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた(触媒E)。

【0121】実施例24

H型β-ゼオライト800g、シリカゾル1000g(固形分20%)と純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体(1.3L、200セル/10ミル、 $\text{GSA}19.0\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 、水力直径1.53mm)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量200g/L-担体の触媒を得た(触媒F)。

【0122】La1モル%Ce20モル%Zr79モル%のジルコニウム酸化物粉末(粉末G)に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持ジルコニウム酸化物粉末(粉末I)を得た。この粉末IのRh濃度は8.0重量%であった。上記粉末B500g、粉末D80g、粉末I353g、粉末A47gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Fに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L(総重量300g/L-担体)の触媒Gを得た。触媒Gのバラジウム担持量は240.0g/cf(8.48g/L)、ロジウム担持量は80.0g/cf(2.83g/L)であった。次いで、上記触媒Gに酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた(触媒H)。

【0123】実施例25

H型β-ゼオライト800gに代わり、H型β-ゼオライト500g、ZSM5を100g、USY100g、Y型50g、モルデナイト50gを用いた以外は、実施例24と同様にして触媒Iを得た。

【0124】実施例26

10

20

30

40

50

H型β-ゼオライト800gに代わり、ホウ素0.5重量%、カルシウム0.1重量%を含むH型β-ゼオライト800gを用いた以外は、実施例24と同様にして触媒Jを得た。

【0125】実施例27

H型β-ゼオライト800gに代わり、リン0.5重量%、マグネシウム0.1重量%を含むH型β-ゼオライト600gと、ホウ素0.5重量%、カルシウム0.1重量%を含むZSM5を100gと、リン0.5重量%、カルシウム0.1重量%を含むUSY100gを用いた以外は、実施例24と同様にして触媒Kを得た。

【0126】実施例28

リン酸2水素アンモニウム20gを純水1500gに溶解した溶液に、H型β-ゼオライト1000gを加え、更に、25%アンモニア水を滴下しpHを9.0に調整した後、24時間攪拌・混合した。この混合溶液からβ-ゼオライトを濾取し、120℃で24時間乾燥後、空气中、650℃で2時間焼成し粉末Jを得た。更に、この粉末Jに硝酸パラジウム溶液を含浸し、Pd1重量%、P0.5重量%を含む粉末Kを得た。この粉末K800g、シリカゾル1000g（固形分20%）と硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3L、200セル/10ミル、GSA19.0cm²/cm³、水力直径1.53mm）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量200g/L-担体の触媒を得た（触媒L）。Pdの担持量は45.3g/cf（1.6g/L）。上記粉末B500g、粉末D80g、粉末A30gと活性アルミナ15g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Lに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、触媒Mを得た。更に、上記粉末1353g、粉末A17gと活性アルミナ5g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Mに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L（総重量300g/L-担体）の触媒Nを得た。触媒Mのバラジウム担持量は285.4g/cf（10.08g/L）、ロジウム担持量は80g/cf（2.83g/L）であった。次いで、上記触媒成分担持コーゼライト質モノリス担体（触媒N）に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた（触媒O）。

【0127】実施例29

H型β-ゼオライト800gに代わり、バラジウム0.50

28重量%、リン0.2重量%、ホウ素0.3重量%、マグネシウム0.1重量%、カルシウム0.1重量%を含むH型β-ゼオライト500gと、Pt0.33重量%、カルシウム0.1重量%を含むZSM5を100gと、バラジウム0.28重量%、リン0.2重量%を含むUSY200g、Pt0.33重量%、ホウ素0.1重量%、マグネシウム0.1重量%を含むモルデナイト100gを用い、コーゼライト質モノリス担体（200セル/10ミル、GSA19.0cm²/cm³、水力直径1.53mm）を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒Pを得た。コート量200g/L、Pdの担持量は11.1g/cf（0.39g/L）、Ptの担持量は3.7g/cf（0.13g/L）であった。

【0128】上記粉末A30g、粉末B500g、粉末D80gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を前記触媒Pに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成し、触媒Qを得た。上記粉末F176g、粉末H117g、粉末I177gと活性アルミナ30g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を前記触媒Qに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。次いで、上記触媒成分担持コーゼライト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた（触媒R）。コート量50g/L（総重量250g/L-担体）、Pdの担持量は251.2g/cf（8.87g/L）、Pt担持量16.9g/cf（0.60g/L）、Rh担持量40.0g/cf（1.42g/L）であった（触媒R）。

【0129】前段触媒例3

粉末B1324g、粉末F106g、粉末H27gと活性アルミナ43g、硝酸水溶液2000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、900セル/2ミル、GSA43.6cm²/cm³、水力直径0.78mm）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量150g/L-担体の触媒を得た。次いで、上記触媒に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた。バラジウム担持量は600.0g/cf（21.2g/L）、白金担持量は3.0g/cf（0.11g/L）、ロジウム担持量は12.0g/cf（0.42g/L）であった（触媒S）。

【0130】実施例30

H型β-ゼオライト800g、粉末I88.3g、粉末

E161. 5g、シリカゾル1000g（固形分20%）と純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3L、200セル/10ミル、GSA19.0cm²/cm³、水力直径1.53mm）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量250g/Lー担体の触媒を得た（触媒T）。

【0131】上記粉末B500g、粉末D80g、粉末I176.5g、粉末E203g、粉末A40gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Tに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L（総重量300g/Lー担体）、パラジウム担持量は240.0g/cf（8.48g/L）、ロジウム担持量は80.0g/cf（2.83g/L）の触媒Uを得た。次いで、上記触媒Uに酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた（触媒V）。

【0132】比較例8

コーゼライト質モノリス担体（1.3L、600セル/2ミル、GSA36.2cm²/cm³、水力直径0.97mm）を用いた以外、実施例24と同様に触媒Wを得た。

【0133】比較例9

コーゼライト質モノリス担体（1.3L、900セル/4ミル、GSA41.1cm²/cm³、水力直径0.74mm）を用いた以外、実施例24と同様に触媒Xを得た。

【0134】比較例10

H型β-ゼオライト800g、シリカゾル1000g（固形分20%）と純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3L、200セル/10ミル、GSA19.0cm²/cm³、水力直径1.53mm）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量20g/Lー担体の触媒Yを得た。触媒Fの代わりに、触媒Yを用いた以外、実施例24と同様にして触媒Zを得た。

【0135】比較例11

H型β-ゼオライト800g、シリカゾル1000g（固形分20%）と純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3L、200セル/10ミル、GSA19.0cm²/cm³、水力直径1.53mm）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成し

た。コート量重量300g/Lー担体の触媒AAを得た。粉末J（粉末AにPdを担持したアルミナ粉末、Pd濃度50重量%）160.0g、粉末K（粉末CにPdを担持したセリウム酸化物粉末、Pd濃度28重量%）17g、粉末Ag、粉末L（粉末GにRhを担持したジルコニウム酸化物粉末、Rh濃度25重量%）113.0g、活性アルミナ10g、硝酸水溶液500gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒AAに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量30g/L（総重量330g/Lー担体）、パラジウム担持量は240.0g/cf（8.48g/L）、ロジウム担持量は80.0g/cf（2.83g/L）の触媒BBを得た。次いで、上記触媒Uに酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた触媒CCを得た。

【0136】比較例12

上記粉末B659g、粉末D80g、粉末I35.3g、粉末A206gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Fに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L（総重量300g/Lー担体）の触媒DDを得た。触媒DDのパラジウム担持量は312.0g/cf（11.02g/L）、ロジウム担持量は8.0g/cf（0.28g/L）であった。次いで、上記触媒DDに酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた触媒EEを得た。

【0137】比較例13

上記粉末B162g、粉末D80g、粉末I15g、粉末A723gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、900セル/2ミル、GSA43.6cm²/cm³、水力直径0.78mm）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/Lの触媒を得た。触媒DDのパラジウム担持量は73.3g/cf（2.59g/L）、ロジウム担持量は6.7g/cf（0.24g/L）であった。次いで、上記触媒に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた触媒FFを得た。

【0138】上記実施例24～30、前段触媒例1～3及び比較例8～13で得られた排気ガス浄化用触媒の仕様を表5及び6に示す。

【0139】

【表5】

	触媒	ゼオライト種	ゼオライト種 の組成	ゼオライトへの担持金属種	貴金属仕様				アルカリ 金属 (g/L)	コート層 重量比率 ゼオライト:三元	担体のセル数 (セル数/ミル)	担体のGSA (cm ² /cm ³)	担体 水力直径 (mm)	セル内フラット部 ゼオライト平均厚み (μm)
					Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pt (g/L)							
前段例1	B	—	—	—	11.30	—	—	—	BaO(10g/L)	—	800セル/4ミル	34.5	0.93	—
前段例2	E	—	—	—	9.42	0.54	0.94	—	BaO(10g/L)	—	800セル/4ミル	34.5	0.93	—
実施例24	H β	—	100%	—	8.48	2.83	—	—	BaO(10g/L)	2:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	110
実施例25	I β, MFI, USY, Y, モルデナイト	—	10/2/2/1/1	—	8.48	2.83	—	—	BaO(10g/L)	2:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	110
実施例26	J β	—	100%	BO.5Ca0.1	8.48	2.83	—	—	BaO(10g/L)	2:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	110
実施例27	K β, MFI, USY	8/1/1	—	PO.5Mg0.1-β BO.5Ca0.1-MFI PO.5Ga0.1-USY	8.48	2.83	—	—	BaO(10g/L)	3:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	110
実施例28	O β	—	100%	Pd1.0PO.5	0.08	2.83	—	—	BaO(10g/L)	2:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	110
実施例29	R β, MFI, USY, モルデナイト	5/1/2/1	—	Pd0.28PO.2BO.3Mg0.1Ca0.1-β Pd0.33Ca0.1-MFI Pd0.28PO.2-USY Pd0.33BO.1Mg0.1-モルデナイト	8.87	1.41	0.60	—	BaO(10g/L)	2:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	110

【0140】

【表6】

	触媒	ゼオライト種	ゼオライト種 の組成	ゼオライトへの 担持金属種	貴金属仕様			アルカリ 金属 (g/L)	コート層 重量比率 ゼオライト:三元	担体のセル数 (セル数/ml)	担体のGSA (cm ² /cm ³)	担体 水力直径 (mm)	セル内フラット部 ゼオライト平均厚み (μm)
前段例3	S	β	100%	—	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pt (g/L)	BaO(10g/L)	—	900セル/2ミル	43.6	0.78	5
実施例30	V	β	100%	—	2.59	0.24	—	BaO(10g/L)	2.5/1	200セル/10ミル	19.0	1.53	145
比較例8	W	β	100%	—	8.48	2.83	—	BaO(10g/L)	2:1	800セル/2ミル	13.0	1.53	10
比較例9	X	β	100%	—	8.48	2.83	—	BaO(10g/L)	2:1	900セル/4ミル	19.0	1.53	3
比較例10	Z	β	100%	—	8.48	2.83	—	BaO(10g/L)	1:5	200セル/10ミル	19.0	1.53	11
比較例11	CC	β	100%	—	8.48	2.83	—	BaO(10g/L)	10:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	100
比較例12	EE	β	100%	—	11.02	0.28	—	BaO(10g/L)	2:1	200セル/10ミル	19.0	1.53	100
比較例13	FF	—	—	—	2.59	0.24	—	BaO(10g/L)	—	900セル/2ミル	43.6	0.78	5

10

20

30

40

*

耐久条件

エンジン排気量 3000cc

燃料 無鉛ガソリン

触媒入口ガス温度 700℃

耐久時間 100時間

入口ガス組成 CO 0.5±0.1%

O₂ 0.5±0.1%

*【0141】試験例

前記実施例24～30、前段触媒例1～3及び比較例8～13で得られた排気ガス浄化用触媒を、以下の耐久条件により耐久を行った。

A/F変動

HC 約1100ppm

NO 1300ppm

CO2 15%

5500回(周期65秒/回)

周期: A/F=14.6 55秒

燃料カット 5秒

リッチ スパイク 5秒(CO=2%)

【0142】上記条件で耐久した実施例24～30、前 *ag)を、図3～8のシステム(排気ガス浄化装置)を
 段触媒例1～3及び比較例8～13の触媒を用い、実施 用いて行った。その結果を表7～表10に示す。

例31～50、比較例14～25について、下記評価条 10 【0143】

件でHC浄化特性評価(ECモード、LA-4のA-b*)

性能評価条件

触媒容量(片バンク) 三元触媒2.0L(1.0L+1.0L)+HC吸
 着触媒1.3L～2.6L

評価車両

日産自動車株式会社製 V型6気筒 3.3Lエン

ジン

エンジン始動時に排出される(触媒入口のガス中の)炭化水素

炭素数 C2～C3 21.0%

C4～C6 33.0%

C7～C9 40.0%

【0144】

※ ※【表7】

触媒	評価システム	三元触媒	三元触媒早期活性化アイテム	HC吸着触媒飽和吸着量に対する吸着率(%)	HC吸着触媒	脱離HC浄化促進アイテム	HC吸着率(%) ECE (0～40sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)	吸着HC浄化率(%) LA-4 A-bag (0～60sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)
実施例31	2	S	なし	30	R	なし	77	48	37	75	60	45
実施例32	2	S	点火時期10°	25	I	なし	77	50	39	75	63	47
実施例33	2	S	点火時期10°	25	J	A/F制御をリーン化	78	52	41	76	65	49
実施例34	3	S	なし	30	K	エア-添加100L/min	78	54	43	77	68	52
実施例35	3	S	点火時期10°	25	O	エア-添加150L/min	78	54	43	77	58	52
実施例36	3	S	エア-添加200L/min	25	R	エア-添加50L/min	78	51	40	76	64	48
実施例37	4	B	点火時期10°	15	H, H	なし	82	50	41	80	63	50
実施例38	4	B	点火時期15°	15	I, V	エア-添加100L/min	83	57	47	81	71	58
実施例39	4	B	点火時期15°	15	I, V	なし	82	52	43	80	65	52

【0145】

★ ★【表8】

触媒	評価システム	三元触媒	三元触媒早期活性化アイテム	HC吸着触媒飽和吸着量に対する吸着率(%)	HC吸着触媒	脱離HC浄化促進アイテム	HC吸着率(%) ECE (0～40sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)	吸着HC浄化率(%) LA-4 A-bag (0～60sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)
実施例40	5	B	なし	15	K, V	エア-添加100L/min	82	57	47	80	71	57
実施例41	5	B	点火時期15°	15	O, V	エア-添加100L/min	83	59	49	81	74	60
実施例42	5	B	点火時期15°	15	R, V	エア-添加100L/min	84	59	50	82	74	60
実施例43	6	B	エア-添加200L/min	10	O, V	なし	85	64	54	85	80	55
実施例44	6	B	点火時期10°	10	R, V	A/F制御をリーン化	85	64	54	83	80	66
実施例45	6	E	点火時期10°	10	H, V, V	なし	86	54	46	83	88	57
実施例46	6	E	点火時期10°	10	V, V, V	エア-添加100L/min	88	64	55	84	80	67
実施例47	7	E	点火時期10°	10	V, V, V	エア-添加150L/min	86	64	55	84	80	67

【0146】

50 【表9】

触媒	評価システム	三元触媒	三元触媒早期活性化アイテム	HC吸着触媒飽和吸着量に対する吸着率(%)	HC吸着触媒	脱離HC浄化促進アイテム	HC吸着率(%) ECE (0~40sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)	吸着HC浄化率(%) LA-4 A-bag (0~60sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)
実施例48	7	B	エア-添加200L/min	10	V, V, V	エア-添加50L/min	86	62	52	84	78	65
実施例49	7	B	点火時期10°	10	V, V, V	A/F制御をリーン化	86	54	46	84	68	57
実施例50	7	B	点火時期10°	10	V, V, V	なし	86	62	53	84	78	65
比較例14	2	B	なし	90	H(0.3L)	なし	72	25	18	70	34	24
比較例15	2	FF	なし	80	H	なし	68	9	6	0	12	0
比較例16	2	FF	点火時期10°	75	H(0.5L)	なし	70	15	11	68	20	14
比較例17	3	S	点火時期10°	25	W	エア-添加150L/min	77	17	13	75	23	17
比較例18	3	S	点火時期10°	25	X	エア-添加150L/min	78	12	9	75	16	12

【0147】

* * 【表10】

触媒	評価システム	三元触媒	三元触媒早期活性化アイテム	HC吸着触媒飽和吸着量に対する吸着率(%)	HC吸着触媒	脱離HC浄化促進アイテム	HC吸着率(%) ECE (0~40sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)	吸着HC浄化率(%) LA-4 A-bag (0~60sec)	吸着HC浄化率(%)	コールドHC低減率(%)
比較例19	3	S	点火時期10°	80	Z	エア-添加150L/min	48	24	11	44	32	14
比較例20	3	S	点火時期10°	25	CC	エア-添加150L/min	78	11	9	76	15	11
比較例21	3	S	エア-添加200L/min	30	EE	エア-添加150L/min	77	34	26	75	46	34
比較例22	4	S	点火時期10°	30	EE, EE	なし	78	37	29	76	50	38
比較例23	5	S	点火時期10°	25	X, X	エア-添加150L/min	77	38	29	75	51	38
比較例24	6	S	点火時期10°	30	EE, EE, EE	なし	80	41	33	78	55	43
比較例25	7	S	点火時期10°	20	X, X, X	エア-添加150L/min	79	42	33	77	57	44

【0148】実施例55

β-ゼオライト粉末(H型、Si/2Al=25)70g、出光製ZSM5(H型、Si/2Al=30)粉末200g、シリカゾル(固形分20%)100g、純粋1500gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体(300セル/6ミル、GSA24、1cm²/cm³、水力直径1.3mm)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成した。この時の塗布量として、焼成後に150g/Lになるまでコーティング作業を繰り返し、触媒-aを得た。

【0149】Ce3mol%を含むアルミナ粉末に、ジニトロジアミンパラジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間焼成し、次いで、600℃で1時間焼成し、Pd担持アルミナ粉末(粉末a)を得た。この粉末aのPd濃度は6.23重量%であった。粉末aには、ランタン、ジルコニウム、ネオジウム等が含まれてもよい。

【0150】La1mol%とZr32mol%含有セリウム酸化物粉末に、ジニトロジアミンパラジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間焼成し、次いで、600℃で1時間焼成し、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b)を得た。この粉末aのPd濃度は、2.0重量%

あった。

【0151】上記Pd担持アルミナ粉末(粉末a)562g、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b)288g、硝酸酸性アルミナゾル950g(ベーマイトアルミナ10重量%に10重量%の硝酸を添加することによって得られたゾル)及び純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成し、コート層重量60g/Lを塗布し、触媒-bを得た。

【0152】Zr3重量%を含むアルミナ粉末に、硝酸ロジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間焼成し、次いで、600℃で1時間焼成し、Rh担持アルミナ粉末(粉末c)を得た。この粉末cのRh濃度は1.25重量%であった。

【0153】上記Rh担持アルミナ粉末(粉末c)366g、La1mol%とCe20mol%を含むジルコニウム酸化物粉末300g、硝酸酸性アルミナゾル1135gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-bに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成し、コート層重量40g/Lを塗布し、触媒を得た。上記セリウム酸化物粉末、ア

ルミナ粉末にはランタン、ネオジウム等が含まれてもよい。次いで、上記触媒成分担持コーゼライト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた。

【0154】実施例56

β-ゼオライト粉末（H型、Si/2Al=25）500g、出光製ZSM5（H型、Si/2Al=30）粉末400gを用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0155】実施例57

出光製ZSM5（H型、Si/2Al=30）粉末に、Ag、Pを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したAg-P担持ZSM5粉末（各金属濃度0.2重量%、総金属濃度0.4重量%）と、β-ゼオライト（H型、Si/2Al=25）にAg、Pを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したAg-P担持β-ゼオライト粉末（各金属濃度0.2重量%、総金属濃度0.4重量%）を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0156】実施例58

出光製ZSM5（H型、Si/2Al=30）粉末に、Pd、Mg、Ca、Y、La、Nd、B、Zrを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したPd-Mg-Ca-La-Nd-B-Zr担持ZSM5粉末（各金属濃度0.05重量%、総金属濃度0.4重量%）と、β-ゼオライト（H型、Si/2Al=25）にSr、Ba、Ag、Ce、Nd、Pを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したMg、Y、Nd、Zr担持β-ゼオライト粉末（各金属濃度0.05重量%、総金属濃度0.3重量%）を用いた以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0157】比較例27

出光製ZSM5（H型、Si/2Al=30）粉末900gとした以外は、実施例55と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0158】比較例28

β-ゼオライト粉末（H型、Si/2Al=25）粉末900gとした以外は、実施例59と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0159】

【発明の効果】以下、まず第一の発明の効果について総括的に説明する。

（1）ゼオライト種の最適化

ゼオライトを用いたHC吸着触媒では、排気ガス中のHC種分布とゼオライトの有する細孔径との間に相関があるため、最適な細孔径を持つゼオライトを選定する必要がある。従来は、MFI（ZSM5）をメインに、他の細孔径を有すゼオライト（例えば、USY等）をブレンドし細孔径を調整していたが、耐久後にはゼオライト種によって細孔径の歪みや吸着・脱離特性が異なるた

め、排気ガスHC種の吸着が不十分であるという問題点があった。本発明では、2種類の細孔径を持った、耐久性に優れたβ-ゼオライトを主成分として採用することで、耐久による歪みも少なく、初期から耐久後まで細孔分布が広く保持できるため、従来に比べて吸着・脱離特性が向上する。更に2種以上のゼオライト種を組み合わせることにより、ゼオライト細孔径の分布を更に広げる効果が得られる。すなわち、本発明においてはZSM5の種結晶としてモルデナイトを用いるため、通常のZSM5に比べ、細孔内部の奥行きが広い。このZSM5をHC吸着素材として用いた場合、細孔内部へのHC拡散速度が遅い（細孔の入口に分子径の大きいHCが来ると他のHCの拡散が阻害され、短時間で効率良くコールドHCを吸着することはできない）ため吸着性能は劣る。しかし一旦、細孔内部へ拡散して入ったHCは外部へ抜け難くなる（脱離が遅い）。本発明では、このZSM5とβ-ゼオライトを組合せることによって、吸着・脱離特性に優れた自動車用のHC吸着材を開発した。

【0160】（2）三元貴金属種（触媒成分種）の最適化

従来では、Rh、Pt、Pd等の貴金属種を同一層に共存させた仕様や、Rh層とPd層を塗り分けた仕様等が提案されていた。本発明では、ゼオライト層の上にPd及びRhの共存層か、または、ゼオライト層の上にPd層、その上にRh層を設け、どちらか一方或いは両層にPtを添加できる仕様とした。ゼオライトの上にHC低温活性に優れるPd層を設けることで、ゼオライトから脱離してくるHCを優先的に浄化でき、Pd層にRhを共存、または、その上にRh層を設けることにより、理論空燃比より僅かにリッチ雰囲気にしフトしたガスが流れても、HC、CO、NOxがバランス良く浄化できる。更に、Ptを添加することで、耐被毒性の向上が得られる。

【0161】（3）ゼオライト層+三元貴金属層のコート層構造の最適化

従来では、ゼオライト層（HC吸着材層）と三元層（触媒成分層）のコート層比率やコート層を担持するモノリス担体のGSAに関しては特に提示してなかったが、HC吸着触媒では、ゼオライト層と三元層の構造が最適でないと、HC吸着・脱離・浄化のサイクルが有効に行われないという問題点があった。本発明では、ゼオライト層と三元層のコート層比率を、重量比で9:1~1:4の割合とし、更に、コート層を設けるモノリス担体のGSAを10cm²/cm³~35cm²/cm³の範囲に規定することによって、前記HC吸着・脱離・浄化のバランスが良い仕様になっている。すなわち、ゼオライト層に対して三元層の割合が多く成り過ぎると、下層に配置されたゼオライト層へのガス拡散が悪くなり、ゼオライト量に見合った十分な吸着性能が得られない。一方、三元層の割合が少ないと、脱離してくるHCの酸化性能

及び排気ガスの浄化性能が十分に得られなくなる。また、GSAが大きくなり過ぎると、ゼオライト層のHC保持力が小さくなり、上部に配置された三元層で十分な浄化性能が得られない。また、GSAが小さいと、排気ガスの浄化性能が十分に得られなくなる。

【0162】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、HC、CO、NO_xの浄化性能をバランス良く行うことができる。更に、上記効果に加えて、モノリス担体セル内を通過及びコート層内に拡散する排気ガスの拡散性（速度）を制御し、HCの浄化性能を向上できる。更に、HCの脱離を遅延化しHCの浄化性能を向上できる。

【0163】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に、HCの脱離を遅延化し炭化水素の浄化性能を向上できる。

【0164】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に、HCの脱離を遅延化し炭化水素の浄化性能を向上できる。

【0165】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、HC、CO、NO_xの浄化性能をバランス良く行うことができる。更に、上記効果に加えて、モノリス担体セル内を通過及びコート層内に拡散する排気ガスの拡散性（速度）を制御し、HCの浄化性能を向上できる。

【0166】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に、HCの浄化性能を向上できる。

【0167】請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更にHCの浄化性能を向上できる。更に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有せしめているので、貴金属のシンタリングを抑制するため、低温活性や浄化性能を更に向上させる効果を奏する。

【0168】請求項9記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、多種のHCを有効に吸着できる。

【0169】請求項10記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、吸着可能なHC種の範囲が広くなり、より多種のHCを有効に吸着できる。

【0170】請求項11記載の排気ガス浄化装置は、上記効果に加えて、細孔径の異なる種々のHC吸着材を組み合わせることににより、エンジン始動直後の低温時に排出されるHC種を高い効率で吸着し、HC吸着能を向上できる。

【0171】請求項12記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、吸着特性や脱離抑制能を更に向上することができる。

【0172】請求項13記載の排気ガス浄化用触媒は、エンジン始動直後の低温時に排出されるHC種を高い効率で吸着し、しかも、耐久後の構造変化や性能劣化が小さいため、脱離速度の遅延化を図ることができる。

【0173】請求項14記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に耐被毒性を向上することができる。

【0174】請求項15記載の排気ガス浄化用触媒は、

上記効果に加えて、更に、HCの浄化性能を向上できる。

【0175】請求項16記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、耐久後のロジウム化学状態変化による触媒性能の低下を抑制できる。

【0176】請求項17記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、触媒成分の還元に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0177】請求項18記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、耐久後の構造安定性、及びパラジウムの化学状態変化による触媒性能の低下を抑制できる。

【0178】請求項19記載の排気ガス浄化装置は、低温活性に優れるPd含有触媒と本発明のHC吸着触媒を組合せ、HC吸着触媒が吸着するHC量を、エンジン始動直後の低温時に排出されるHC量の10%~70%に設定することによって、脱離HCの浄化性能を向上できる。

【0179】請求項20記載の排気ガス浄化装置は、低温活性に優れるPd含有触媒とHC吸着触媒を組合せ、HC吸着触媒が吸着するHC量を、エンジン始動直後の低温時に排出されるHC量の30%~70%に設定し、更に、下記排気ガス浄化触媒の早期活性化を促進する手段を組合せることによって、HC吸着触媒が吸着するHC量を更に低減し、脱離HCの浄化性能を向上できる。

【0180】請求項21記載の排気ガス浄化装置は、請求項22記載の排気ガス浄化装置において、HC吸着触媒の前段に配置したPd含有触媒（三元触媒）の早期活性化を図ることができ、HC吸着触媒が脱離するHCの浄化性能を向上できる。

【0181】請求項22記載の排気ガス浄化装置は、請求項22記載の排気ガス浄化装置において、HC吸着触媒の前段に配置したPd含有触媒（三元触媒）の早期活性化を図ることができ、HC吸着触媒が脱離するHCの浄化性能を向上できる。

【0182】請求項23記載の排気ガス浄化装置は、HC吸着触媒の上流に配置したPd含有触媒（三元触媒）の早期活性化と、上記浄化性能の向上を図ることができ、脱離HCの浄化性能を向上できる。

【0183】請求項24記載の排気ガス浄化装置は、上記効果に加えて、触媒成分層の温度低下を抑制でき、脱離HCを効率よく浄化することができる。

【0184】請求項25記載の排気ガス浄化装置は、上記効果に加えて、触媒成分層の温度低下を抑制でき、脱離HCを効率よく浄化することができる。

【0185】請求項26記載の排気ガス浄化装置は、上記効果に加えて、更に触媒成分層の温度低下を抑制や浄化性能を向上でき、脱離HCを効率よく浄化することができる。

【0186】請求項27記載の排気ガス浄化装置は、上記効果に加えて、前段Pd含有触媒で未浄化の低濃度排

気ガス成分(HC、CO、NO_x)を効率よく浄化することができる。

【0187】請求項28記載の排気ガス浄化装置は、上記効果に加えて、更に、HCの吸着・脱離・浄化性能を向上でき、脱離HCを効率よく浄化することができる。

【0188】請求項29記載の排気ガス浄化装置は、上記効果に加えて、更に、脱離HCを効率よく浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の触媒のウォッシュコート層構造を示す斜視図である。(b)は(a)の部分拡大部である。

【図2】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム(評価システム5)図である。

【図3】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム(評価システム2)図である。

【図4】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム(評価システム3)図である。

【図5】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム(評価システム4)図である。*20

*【図6】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム(評価システム5)図である。

【図7】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム(評価システム6)図である。

【図8】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム(評価システム7)図である。

【図9】エンジン種類毎の貴金属(PM)量とエンジンアウトミッション残存率の関係を示すグラフ(マップ)である。

【図10】三元触媒の貴金属選択マップ作成のためのフローシートである。

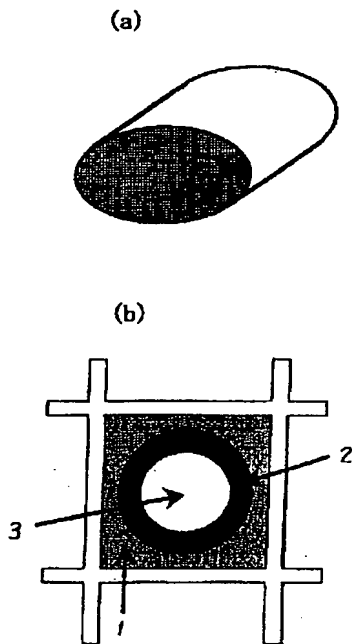
【図11】エンジンアウトエミッション残存率と時間の関係を示すグラフである。

【図12】リーク化時間演算フローシートである。

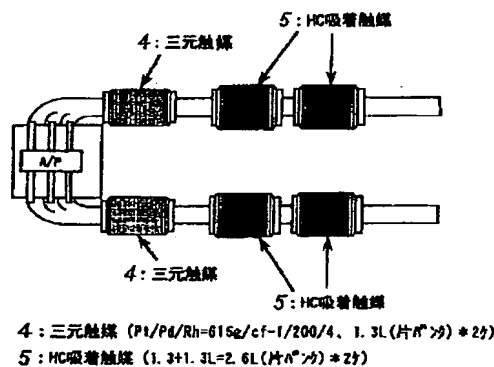
【符号の説明】

- 1 炭化水素吸着層(HC吸着材層)
- 2 三元触媒層(触媒成分層)
- 3 ガス通過部
- 4 三元触媒
- 5 HC吸着触媒

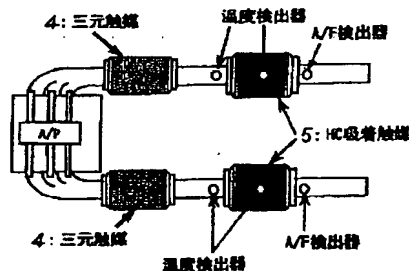
【図1】



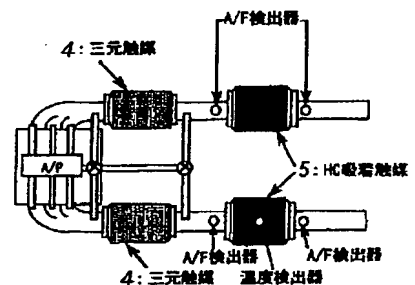
【図2】



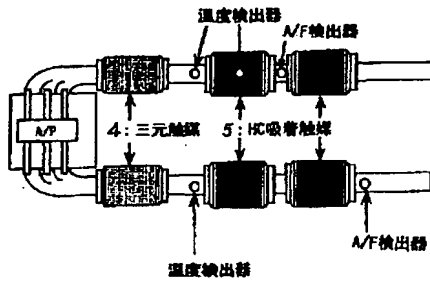
【図3】



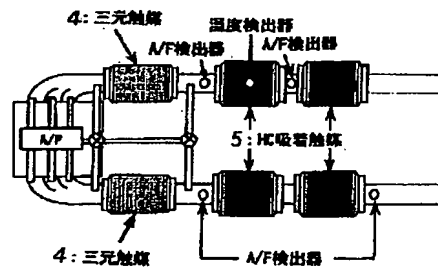
【図4】



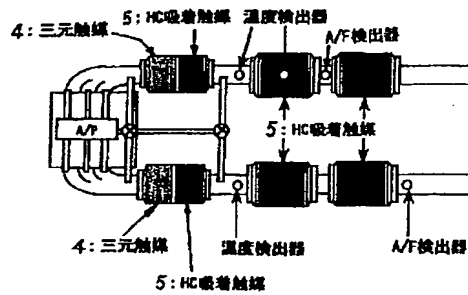
【図5】



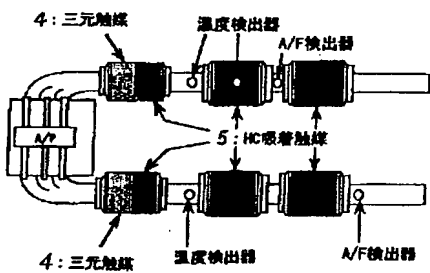
【図6】



【図8】

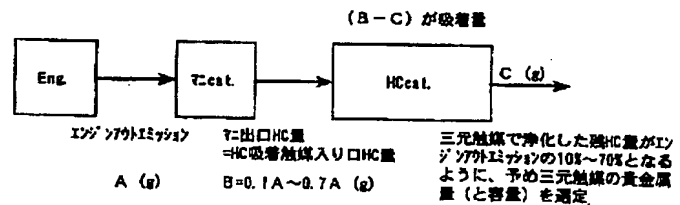
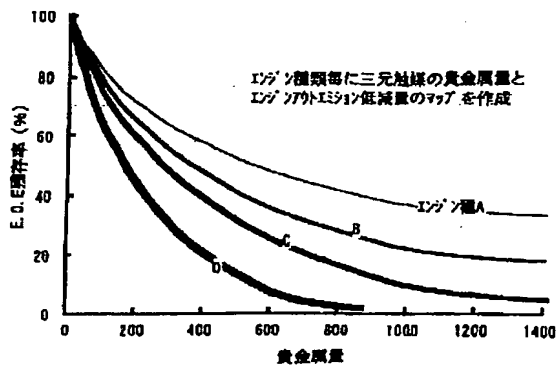


【図7】

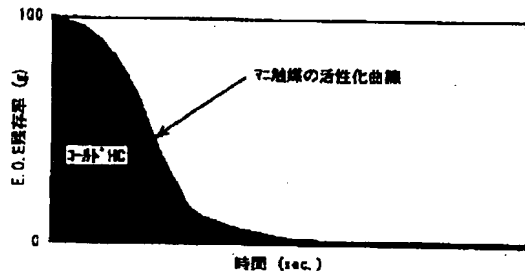


【図10】

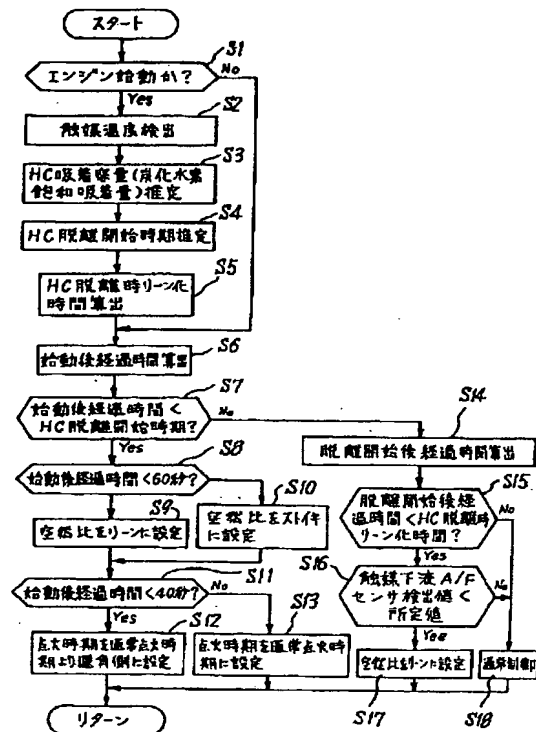
【図9】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

F 0 1 N 3/08

F 0 1 N 3/10

A

3/10

3/22

3 0 1 M

3/22

3 0 1

3/24

B

3/24

3/28

3 0 1 B

3/28

3 0 1

3 0 1 P

F 0 2 P 5/15

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

F 0 2 P 5/15

E

(72)発明者 高谷 真弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G022 CA01 DA02 GA09 GA10
3G091 AB03 AB10 AB16 BA01 BA03
BA11 CB05 DB10 EA16 EA18
FA02 FB10 GB02W GB03W
GB06W GB07W GB09W HA09
HA19
4D048 AB01 AB02 AB03 AB07 BA01X
BA02X BA03X BA04X BA08X
BA10X BA11X BA15X BA18X
BA19X BA30X BA31X BA33X
BA34X BA39X BA41X BA44X
BB02 DA01 DA02 DA03 DA06
DA13 DA20 EA04
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A
BA01B BA05A BA05B BA07A
BA13A BA13B BB02A BB02B
BB04A BB04B BC01A BC08A
BC09A BC09B BC10A BC10B
BC12A BC13A BC13B BC32A
BC32B BC42A BC42B BC43A
BC43B BC44A BC44B BC51A
BC51B BC71A BC71B BC72A
BC72B BC75A BC75B BD03A
BD03B BD07A BD07B CA03
CA07 CA08 CA09 CA10 DA05
EA19 EB17X EB17Y FA01
FA02 FB13 FB23 FC08 ZA02A
ZA03A ZA04A ZA05A ZA05B
ZA06A ZA06B ZA11A ZA11B
ZA13A ZA19A ZA19B ZA39A
ZA39B ZA41A ZA41B